



La surface de la glace : structure, dynamique et interactions : implications astrophysiques

Bernard Schmitt

► To cite this version:

Bernard Schmitt. La surface de la glace : structure, dynamique et interactions : implications astrophysiques. Glaciologie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1986. Français. NNT : . tel-00724967

HAL Id: tel-00724967

<https://theses.hal.science/tel-00724967>

Submitted on 23 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT**

T H E S E

présentée à
l'Université scientifique, technique et médicale de Grenoble
pour obtenir le grade de Docteur :

Spécialité Sciences des Matériaux

**LA SURFACE DE LA GLACE :
STRUCTURE, DYNAMIQUE ET INTERACTIONS.
IMPLICATIONS ASTROPHYSIQUES.**

Bernard SCHMITT

Soutenue le 12 Novembre 1986
devant la commission d'examen :

MM. Louis LLIBOUTRY

Président,

Lucien BONNETAIN

Jean-Pierre BIBRING

Sydney LEACH

Alain OMONT

Jürgen KLINGER

Rapporteurs,

Examineurs.

L.G.G.E. 2, rue Molière B.P. 96 38402 SAINT MARTIN D'HERES CEDEX

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT**

T H E S E

présentée à
l'Université scientifique, technique et médicale de Grenoble
pour obtenir le grade de Docteur :

Spécialité Sciences des Matériaux

**LA SURFACE DE LA GLACE :
STRUCTURE, DYNAMIQUE ET INTERACTIONS.
IMPLICATIONS ASTROPHYSIQUES.**

Bernard SCHMITT

Soutenue le 12 Novembre 1986
devant la commission d'examen :

MM. Louis LLIBOUTRY

Président,

Lucien BONNETAIN

Jean-Pierre BIBRING

Sydney LEACH

Alain OMONT

Jürgen KLINGER

Rapporteurs,

Examineurs.

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur le Professeur Lliboutry d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Ma gratitude va à Monsieur Jurgen Klinger qui a assuré la direction de cette étude et m'a communiqué son enthousiasme pour l'astrophysique en général et pour les comètes en particulier.

Je remercie particulièrement Monsieur Bonnetain pour les discussions enrichissantes que j'ai eues avec lui et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

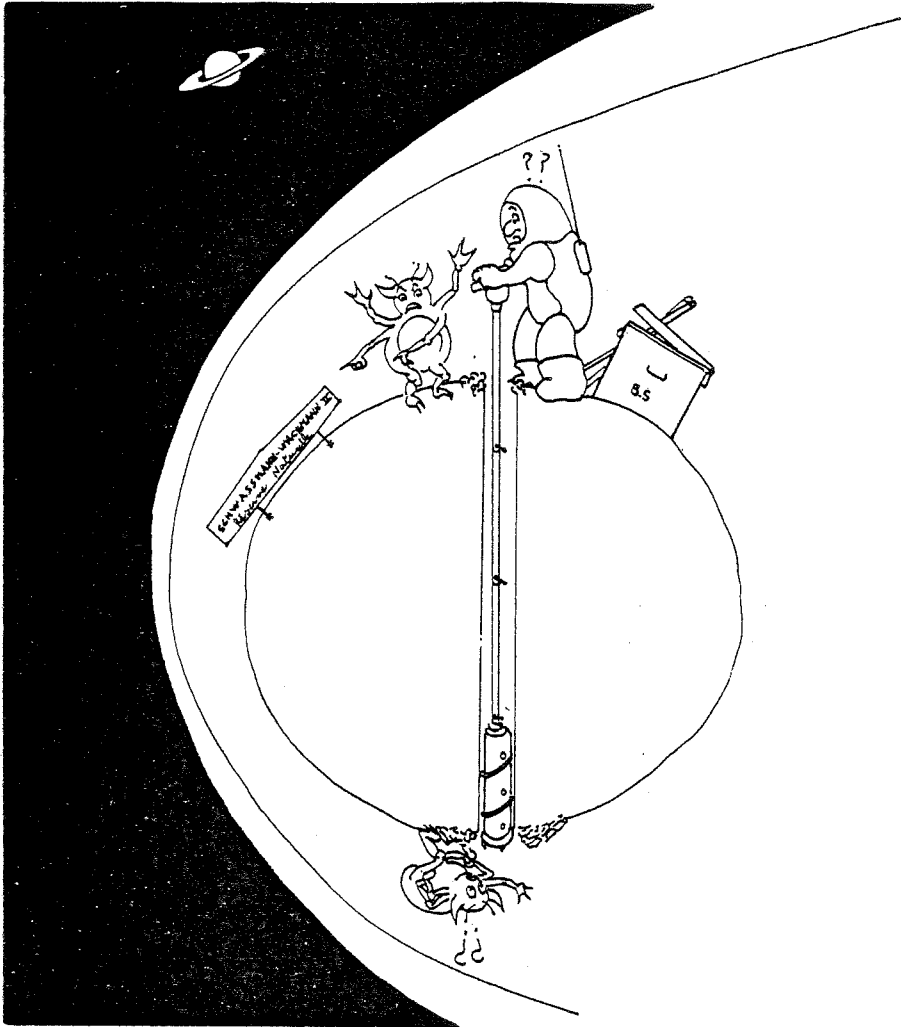
Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs Omont, Bibring et Leach qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'environnement dirigé par Monsieur Lorius. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie spécialement Juan Ocampo de m'avoir initié aux joies sans fin de l'expérimentation, ainsi que Messieurs Duval, Greenberg, Jullien, Léger, Papirer et Rammal pour leurs précieux conseils et les discussions que j'ai eues avec eux.

Les expériences que j'ai effectuées n'auraient pas été possibles sans la compétence des techniciens du laboratoire et plus particulièrement Daniel Donnou. Qu'ils reçoivent toutes mes amitiées.

Je ne peux pas citer ici toutes les personnes du laboratoire qui m'ont aidé par leurs conseils, leurs encouragements et leur amitié. Qu'ils en soient tous vivement remerciés, ainsi que tous ceux qui ont participé à l'élaboration pratique de ce mémoire et en particulier Madame Billotti qui en a assuré la dactylographie.



ABSTRACT

In this work, the structure and dynamics of ice surface at low temperature and their different interactions with gases are studied. First, the surface of different kinds of ice is characterized with the help of the comparison between the adsorption properties of nitrogen and argon.

For hexagonal ice, the study focused on powders obtained by crushing monocrystals at 77K. We point out the polar character of this type of surface and we analyse the reduction of the adsorption capacities observed after annealing at higher temperature ($>190\text{K}$). A mechanism of water molecules diffusion is suggested to explain these surface evolution kinetics.

Then, we show that amorphous ice condensed at 77K has a porous structure, the amount and the distribution of pores depending on the conditions of condensation. Moreover, it appears that a great instability characterizes these condensates.

An interpretation of the properties of these ice condensates is proposed with the aid of the aggregation models.

Secondly, a study of CO_2 clathrate hydrate formation and decomposition by gas-ice interaction is done at low temperature (about 200K). We point out that a diffusion of water molecules controls the growth of the clathrate structure. For clathrate decomposition, the results suggest a diffusion mechanism of the guest molecules through the clathrate network and a reorganization of this structure.

These different results are applied to two astrophysical problems : In the case of interstellar grains we show that the rate of synthesis of molecular hydrogen is very high on the surface of an amorphous and porous ice grain. For comets, we analyse the different outgassing mechanisms that can occur during the thermal evolution of the nucleus. Particularly, we point out that clathrate hydrate occurrence cannot be inferred from the gas production observations and we set down the basis of a new type of models for cometary nucleus evolutions.

INTRODUCTION

Sur Terre, la forme solide de H_2O se présente sous des aspects très variés bien qu'une seule structure cristalline puisse y exister : la structure hexagonale. Cependant, au moins dix formes cristallines de glace ont été observées en laboratoire sous d'autres conditions de température et de pression. Il faut encore y ajouter plusieurs formes amorphes et au moins deux types de clathrates hydrates.

Etant donné l'abondance cosmique des éléments, il n'est pas étonnant que H_2O solidifié à l'état de glaces ait été identifié sur un grand nombre de corps du système solaire et sur les poussières interstellaires. La diversité de conditions physiques, sans comparaison avec celles de la terre, qui y règnent laisse prévoir qu'une bonne partie des formes précédentes peut être présente sur ces corps.

Parmi ces corps, les comètes revêtent une importance particulière car elles sont considérées comme les seuls objets ayant pu conserver les glaces et les poussières dans leur forme primitive. La composition et la structure de ces glaces sont sans aucun doute des témoins très sensibles des conditions ayant existé durant la formation du système solaire et de l'origine de la matière cométaire. Une des théories de l'origine des comètes suggère qu'elles se sont formées à partir de grains interstellaires. Si cette hypothèse se vérifiait, les comètes constitueraient alors une occasion inespérée d'étudier les conditions régnant dans le milieu interstellaire.

Elles permettraient, en outre, d'établir la part des grains interstellaires dans la chimie des molécules primitives.

C'est donc dans l'optique de pouvoir extraire ces renseignements précieux à partir des observations et mesures des phénomènes cométaires que l'équipe de physique du Laboratoire de Glaciologie s'est attachée depuis quelques années à étudier et à comprendre les différents processus physico-chimiques faisant intervenir la glace et des gaz à basse température.

Le projet de prélèvement d'échantillons cométaires vers l'an 2000 confère à ce travail un intérêt encore plus grand car la poursuite de ce type d'étude devrait permettre de déterminer les liens entre les caractéristiques physico-chimiques de ces échantillons, leurs conditions de condensation et leur histoire thermique.

Le travail présenté dans ce mémoire est axé sur la structure, la dynamique de la surface de la glace à basse température et ses différentes interactions avec les gaz.

L'étude de la surface de la glace hexagonale est entreprise en premier lieu car, outre son intérêt propre, ses propriétés sont à la base de l'interprétation des phénomènes d'adsorption sur les condensats amorphes et de formation des clathrates hydrates, étudiés en second lieu.

Dans un premier chapitre théorique, on rappelle les différents mécanismes d'adsorption physique des gaz sur les solides poreux et non-poreux, ainsi que les théories s'y rapportant.

Dans le second chapitre, on expose les systèmes et les méthodes expérimentales utilisées. Les procédés de préparation des différents types d'échantillons de glace amorphe et hexagonale étudiés au chapitre IV sont présentés en premier lieu. Les surfaces développées par certains de nos échantillons étant très faibles, on a été amené à mettre au point un système volumétrique d'adsorption assez performant. Une discussion détaillée des facteurs déterminant la précision des différentes méthodes de mesure a été rendue nécessaire. De plus, l'étude cinétique de l'évolution de la surface de la glace a nécessité la mise au point des méthodes de recuit décrites en fin de chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à une étude bibliographique des formes basse pression de la glace (glaces amorphe et cubiques en particulier) et des propriétés de la surface de la glace à basse température (adsorption physique des gaz en particulier).

Dans le quatrième chapitre on s'intéresse aux propriétés d'adsorption de l'azote et de l'argon sur deux types de poudre de glace en particulier : les monocristaux de glace hexagonale broyés sous vide à 77 K et la glace amorphe condensée sous vide à 77 K.

Une comparaison des comportements de ces deux gaz adsorbés sur une poudre de glace hexagonale permet de tirer certaines caractéristiques de sa surface. L'étude de son évolution à plus haute température permet ensuite de préciser la stabilité de ces surfaces et leur mécanisme d'évolution.

L'analyse des propriétés d'adsorption des glaces condensées à basse température a permis de caractériser sa structure poreuse en fonction de sa vitesse de condensation. Une étude préliminaire de l'occlusion des gaz lors d'un réchauffement de ces condensats à plus haute température a aussi été faite. En conclusion, une interprétation des caractéristiques de ces glaces amorphes est faite en relation avec leur mécanisme de condensation.

Le cinquième chapitre est consacré à une synthèse des connaissances actuelles sur la structure et les propriétés des clathrates hydrates. Le problème de leur formation à basse température à partir de gaz et de glace y est plus particulièrement développé.

Dans le sixième chapitre on entreprend une étude cinétique de la formation des clathrates hydrates de CO_2 par interaction gaz-glace à basse température (~ 200 K). On y met en évidence l'influence de plusieurs paramètres liés au gaz et à la glace. La stabilité de ces composés et leur décomposition sont ensuite analysées. A partir de ces premiers résultats, on suggère un schéma de "réaction" pour ce type de changement de phase induit par un gaz. D'autre part, un mécanisme de décomposition par diffusion du gaz et réorganisation de la structure H_2O est proposé.

Dans le septième chapitre, les résultats expérimentaux sur la glace amorphe et les clathrates hydrates sont extrapolés à deux importants problèmes de l'astrophysique : La physico-chimie des grains interstellaires et les processus d'évolution des comètes.

On analyse, en premier lieu, la synthèse de l'hydrogène moléculaire à la surface d'un grain de glace amorphe et poreux. Quelques implications possibles de ces condensats sur la structure et l'évolution des grains interstellaires sont ensuite suggérées.

Le problème des processus physiques régissant le comportement des comètes est abordé en mettant en évidence le fait qu'il est impossible de déduire l'existence de clathrates dans les comètes à partir des productions de gaz, comme proposé par Delsemme et Swing (1952).

Une description des différents mécanismes de dégazage pouvant avoir lieu au cours de l'évolution thermique du noyau nous permet de poser les bases d'un nouveau type de modèle d'évolution des comètes.

CHAPITRE I

L'ADSORPTION PHYSIQUE DES GAZ

I.1. GENERALITES

Les atomes de la surface d'un solide ou d'un liquide sont soumis à des forces d'attraction perpendiculaires au plan de la surface et non compensées, la compensation de ces forces est partiellement obtenue par l'adsorption de molécules de gaz.

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un phénomène spontané et exclusivement exothermique avec une chaleur d'adsorption du même ordre de grandeur que celle de la liquéfaction de l'adsorbat, cette chaleur d'adsorption pouvant varier considérablement avec le degré de recouvrement de la surface à cause de l'hétérogénéité de celle-ci et des interactions latérales entre molécules adsorbées.

Les forces responsables de l'adsorption physique sont de même nature que celles conduisant à la liquéfaction des gaz ; ce sont les forces d'interaction moléculaires dites de Van der Waals.

L'adsorption physique peut être étudiée de façon pratique à l'aide de mesures d'isothermes d'adsorption (volume adsorbé V en fonction de la pression P à température constante T) :

$$V = f(P)_T$$

Outre la valeur de la quantité de gaz adsorbée par un couple Pression-Température donné, ces courbes isothermes peuvent fournir plusieurs types d'informations sur les systèmes gaz adsorbé-solide.

Tout d'abord, certains renseignements sur les interactions entre les molécules adsorbées et la surface peuvent être extraits des grandeurs thermodynamiques (chaleur isostérique, entropie différentielle...) calculées à partir de ces courbes expérimentales.

A partir de ces résultats, il est parfois possible de tirer quelques conclusions sur la nature de la surface du solide (structure et hétérogénéité, polarité,...).

A une échelle au-dessus, les caractéristiques microscopiques des échantillons telles que la porosité (taille et distribution des pores) ou macroscopiques comme la surface spécifique (quantité de surface par unité de volume ou de masse) peuvent être calculées à l'aide des différentes théories de l'adsorption.

Vis-à-vis de l'adsorption, on peut subdiviser les solides en trois catégories :

- . solides non poreux
- . solides poreux
- . solides microporeux (diamètre des pores inférieurs à 20 Å)

Cette classification correspond à celle proposée par Brunauer et al. (1940) pour la forme des isothermes d'adsorption [Figure 1.1].

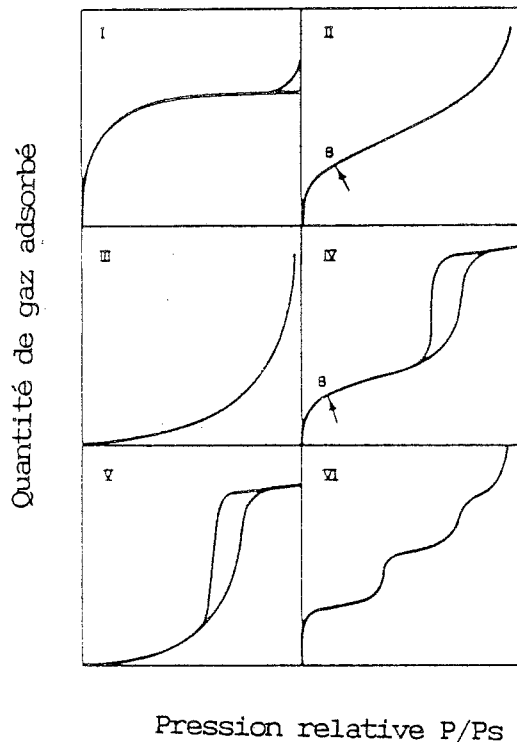


FIGURE 1.1 : Les 5 types d'isothermes d'adsorption et l'isotherme en escalier

Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de l'adsorption sur les solides non poreux. Les types IV et V apparaissent uniquement avec les solides possédant des pores de taille supérieure à environ 20 Å, alors que l'adsorption dans les milieux microporeux se traduit exclusivement par des isothermes de type I.

La différence de forme entre les isothermes de type II ou IV et celles de type III ou V provient de l'intensité des interactions gaz-solide (forte et faible énergie d'adsorption, respectivement).

La présence quasi systématique d'une boucle d'hystérésis dans les isothermes de type IV et V, alors qu'elle est toujours absente des autres types, est le témoignage de processus d'adsorption distinct pour chacune des trois classes de solides définis précédemment. Il faut néanmoins noter que pour bon nombre de solides, deux ou même ces trois aspects de l'adsorption peuvent coexister.

Chacun de ces processus d'adsorption a fait l'objet de théories qui seront présentées séparément dans les paragraphes suivants (S. 4 et 5).

1.2. NATURE DES FORCES DE L'ADSORPTION PHYSIQUE

L'interaction physique entre un atome ou une molécule et une surface solide est due, d'une part, aux forces d'attraction de Van der Waals et, d'autre part, aux forces de répulsion à courte distance (interprétation des nuages électroniques).

Les forces d'attraction peuvent être divisées en plusieurs catégories :

- . les forces de dispersion non polaires (toujours présentes) ;
- . les forces dues aux moments électriques induits sur l'adsorbat par l'adsorbant, dans le cas d'un cristal ionique par exemple.

Si, les molécules adsorbées possèdent des moments multipolaires, on aura en outre :

- . des forces dues aux charges induites dans l'adsorbant par les moments multipolaires de l'adsorbat ;
- . des forces dues aux interactions des charges induites précédentes avec le champ permanent du solide.

Par exemple, l'azote qui est une molécule diatomique symétrique, ne possède pas de moment dipolaire mais a un moment quadripolaire qui peut produire un effet appréciable sur l'interaction avec un solide ionique.

En plus des forces d'interaction molécule adsorbée-solide, des forces d'interaction latérales entre molécules adsorbées apparaissent lorsque le degré de recouvrement de la surface augmente. Ces forces sont essentiellement attractives.

Dans certains cas et en-dessous d'une température critique T_c , une condensation bidimensionnelle peut même avoir lieu.

1.3. THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE

La grandeur thermodynamique la plus aisée à mesurer expérimentalement, est la chaleur d'adsorption, c'est-à-dire, la quantité de chaleur libérée lors du processus d'adsorption. Sa valeur peut être mesurée directement par calorimétrie. Une quantité différentielle peut aussi être calculée à partir d'isothermes à différentes températures, à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\Gamma \quad [1.1]$$

où Q_{st} est la chaleur "isostérique" d'adsorption et Γ est la quantité de gaz adsorbée par unité de surface d'adsorbant.

Une seconde fonction thermodynamique, intéressante pour l'étude de l'interaction gaz-solide, est l'entropie différentielle d'adsorption. Cette grandeur est définie comme la variation d'entropie de l'adsorbat au cours de l'adsorption

$$S_G - \left(\frac{\partial S_a}{\partial n_a} \right)_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_P \quad [1.2]$$

où S_G est l'entropie molaire du gaz,

et où n_a et S_a sont le nombre de moles et l'entropie molaire de la phase adsorbée.

Si, l'on prend l'adsorbat à l'état liquide comme état de référence, on peut exprimer la différence d'entropie ΔS entre la phase adsorbée et la phase liquide par :

$$\Delta S = \left[\left(\frac{\partial S_a}{\partial n_a} \right)_{P,T} - S_G \right] + \frac{L}{T} - R \ln \left(\frac{P}{P_S} \right) \quad [1.3]$$

soit en combinant avec les équations [1.1] et [1.2]

$$\Delta S = - \frac{1}{T} [Q_{st} - L + RT \ln (X)] \quad [1.4]$$

où L est la chaleur de condensation du gaz à la température T

et $X = \frac{P}{P_S}$ est la pression relative de la phase gazeuse.

En outre, si on peut attribuer une valeur à la surface totale de l'adsorbant, il est alors possible de tracer ces grandeurs thermodynamiques en fonction du recouvrement θ de la surface (le recouvrement est défini comme le "pourcentage statistique" de surface occupé par les molécules adsorbées).

Ces courbes sont utiles pour décrire l'état de la phase adsorbée au cours du remplissage des monocouches successives.

1.4 L'ADSORPTION SUR LES SOLIDES NON POREUX

4.1 Adsorption en monocouche

On rappelle brièvement les différentes approximations théoriques rendant compte des isothermes d'adsorption en monocouche sur les surfaces uniformes.

4.1.1 L'isotherme linéaire (loi de Henry)

C'est l'analogue de l'isotherme de dissolution des gaz dans les liquides. Elle suppose que le gaz et la phase adsorbée sont assez dilués (recouvrement faible) pour être considérés comme parfaits.

La détermination statistique l'exprime sous la forme :

$$V_a = \frac{\alpha \cdot P \cdot d \cdot W_2 \cdot e^{\epsilon/RT}}{R \cdot T \cdot W_1} \quad [1.5]$$

où

P = pression d'équilibre du gaz

d = épaisseur de la couche adsorbée

α = fraction de la surface potentiellement adsorbante

W_1, W_2 = énergies internes du gaz libre et adsorbé

ϵ = potentiel d'adsorption présumé constant

Elle se réduit à :

$$V_a = k_H P \quad \text{à température constante} \quad [1.6]$$

De nombreuses équations d'isothermes théoriques se réduisent à la loi de Henry à très basse pression.

4.1.2 L'isotherme de Langmuir

Elle repose sur l'hypothèse de la monocouche localisée idéale, c'est-à-dire que chaque atome est adsorbé sur un site bien défini avec une énergie indépendante de la présence d'autres atomes adsorbés.

Le traitement cinétique de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée [Langmuir (1918)] conduit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{V_a}{V_o} = \frac{b P}{1 + b P} \quad [1.7]$$

où θ est la fraction de sites occupés,

V_o le volume de la monocouche,

et b une constante dépendant de l'énergie d'adsorption Q_a et des fonctions de partition interne des molécules dans les deux états : adsorbés et gazeux.

A basse pression, on retrouve l'isotherme linéaire de Henri :

$$\theta = b P$$

Il faut cependant remarquer que la conformité à l'équation de Langmuir n'implique pas la conformité au modèle de monocouche d'adsorption localisée idéale (même si b et Q_a sont trouvées constants) car des compensations internes peuvent intervenir, par exemple des interactions latérales d'attraction et une surface non uniforme.

Signalons enfin l'isotherme de Volmer reposant sur l'hypothèse de la monocouche mobile dans laquelle les molécules ne sont pas affectées par la périodicité du champ à la surface de l'adsorbant. L'équation déduite de ces hypothèses à la même forme que celle de Langmuir.

4.2 Adsorption en multicouche

Il est maintenant bien établi que l'adsorption conduisant à une multicouche est un fait très général ; l'adsorption limitée à une monocouche sur les solides non poreux étant l'exception.

4.2.1 Théorie du potentiel

Cette théorie à caractère essentiellement thermodynamique a été introduite par Polanyi (1914) et est encore considérée comme fondamentalement valable.

Puisque les forces ancrant une molécule à la surface décroissent avec la distance, un film adsorbé multimoléculaire doit être considéré comme se formant dans un gradient de potentiel intermoléculaire. Le potentiel d'adsorption \mathcal{E}_i est défini comme le travail effectué par les forces d'adsorption pour faire passer une molécule d'adsorbat de la phase gazeuse à un état adsorbé dans la couche i .

En postulant que ce potentiel d'adsorption est indépendant de la température, la "courbe caractéristique" $\mathcal{E} = f(\varphi)$ doit être la même pour un gaz donné à toute température. φ désigne ici le volume compris entre l'adsorbant et la surface équipotentielle \mathcal{E} .

Dans le cas d'une température d'adsorption nettement inférieure à la température critique de l'adsorbat, la formation d'un film liquide nécessite un travail égal à :

$$\mathcal{E} = RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad [1.8]$$

où P est la pression du gaz et P_s sa pression saturante.

La courbe caractéristique d'un couple Gaz-Solide peut donc être exprimée par :

$$RT \ln (1/X) = f(Va_L) \quad [1.9]$$

où Va_L est le volume adsorbé à l'état liquide à la pression relative X .

Cette courbe dépend de la nature de l'adsorbant ainsi que du solide. Pour un solide donné et un volume adsorbé donné les potentiels d'adsorption de deux gaz diffèrent uniquement à cause de leurs propriétés moléculaires distinctes. Dubinin et al. (1946, 1947) ont défini un "coefficient d'affinité" β égal au rapport de ces potentiels d'adsorption.

Les forces de dispersions et les forces polaires dépendant directement de la polarisabilité α de la molécule adsorbée, le coefficient β devrait s'exprimer [Dubinin (1965)] par :

$$\beta = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad [1.10]$$

où les indices 1 et 2 se réfèrent aux deux adsorbats.

β doit donc être indépendant du substrat (sauf pour les solides polaires). En fait, il a été observé que β est strictement proportionnel aux volumes molaires des adsorbats à l'état liquide [Cf. Youg et Crowell (1967)].

Néanmoins, cette théorie ne permet pas d'exprimer directement les isothermes d'adsorption sous leur forme habituelle : $V_a = f(P)$

4.2.2 Théorie B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller)

Elle consiste en une extension de la théorie de la monocouche localisée idéale à l'adsorption multimoléculaire et repose sur l'hypothèse suivante : chaque molécule adsorbée sert de site pour la couche suivante :

* L'équation B.E.T.

Le raisonnement cinétique conduisant à l'équation B.E.T. est le suivant :

Soit : θ_i ($i = 0, 1, 2, \dots$) la fraction de surface couverte par i monocouches, θ_0 étant la surface libre de toute molécule.

Pour la première couche, à l'équilibre, la vitesse de condensation sur θ_0 est égale à la vitesse d'évaporation à partir de θ_1 , c'est-à-dire :

$$b_1 P \theta_0 = a_1 \theta_1 e^{-Q_1/RT} \quad [1.11]$$

où Q_1 est la chaleur d'adsorption de la 1ère couche et a_1 et b_1 des constantes.

De la même façon l'équilibre entre la $(i-1)^{\text{ème}}$ couche et la $i^{\text{ème}}$ couche donne :

$$b_i P \theta_{i-1} = a_i \theta_i e^{-Q_i/RT} \quad [1.12]$$

le volume total du gaz adsorbé par unité de surface est donné par :

$$V = V_0 \sum i \theta_i \quad [1.13]$$

où V_0 est le volume par unité de surface d'une monocouche.

Pour pouvoir poursuivre leur calcul, les auteurs de la théorie B.E.T. ont été amenés à faire deux hypothèses simplificatrices :

$$1) \quad Q_{i+1} = Q_L \quad \text{la chaleur de liquéfaction pour } i > 0$$

$$2) \quad \frac{b_i}{a_i} = \frac{b}{a} \quad \text{pour } i > 1$$

En d'autres termes, seule la première monocouche est soumise aux effets du substrat, les suivantes ayant les propriétés d'évaporation et de condensation d'une surface liquide.

De [1.12] on tire :

$$\theta_i = \theta_0 \left[\frac{b}{a} P e^{Q_L/RT} \right]^{i-1} \frac{b_1}{a_1} P e^{Q_1/RT} \quad [1.14]$$

$$\text{Soit :} \quad \theta_i = X^i C \theta_0$$

$$\text{Avec :} \quad X = \frac{b}{a} P e^{Q_L/RT} \quad [1.15]$$

$$C = \frac{a}{b} \frac{b_1}{a_1} e^{(Q_1 - Q_L)/RT} \quad [1.16]$$

Le volume total adsorbé s'exprime alors :

$$V = V_0 C \theta_0 \sum_i X^i \quad [1.17]$$

en normalisant les θ_i et en éliminant θ_0 , on obtient la forme infinie de l'équation B.E.T.

$$\frac{V}{V_0} = \theta = \frac{C X}{(1-X)(1-X+CX)} \quad [1.18]$$

A la saturation quand P approche P_s et V devient infini, X doit être égal à 1,

$$\text{d'où :} \quad X = \frac{P}{P_s} \quad (\text{tiré de [1.15]})$$

la chaleur "nette" d'adsorption ΔQ définie comme la différence entre la chaleur d'adsorption de la

1ère couche et la chaleur de liquéfaction peut être tirée de l'équation [1.16] en supposant que :

$$\frac{a}{b} = \frac{a_1}{b_1}$$

soit :

$$\Delta Q = Q_1 - Q_L = RT \ln C \quad [1.19]$$

où C est la constante B.E.T.

* Caractéristiques de l'équation B.E.T.

L'équation B.E.T. peut décrire des isothermes de type II ou III selon la valeur de C, la transition se produisant pour $C = 2$ c'est-à-dire, pour une valeur de $\Delta Q/kT \sim 0,7$ (450J/mol à 77 K).

Qualitativement cela signifie que si $Q_1 \gg Q_L$ les molécules ne seront pas adsorbées sur la seconde couche ou les suivantes tant que la première ne sera pas remplie, une courbure très nette sera alors observée pour $V \sim V_0$.

Pour cette raison, les valeurs de surface spécifique les plus sûres, seront obtenues à partir d'isothermes de type II caractérisées par de fortes valeurs de C.

Pour ces isothermes, le domaine de validité de l'équation B.E.T. se situe généralement dans un domaine de pressions relatives allant de 0,05 à 0,3.

En transformant l'équation [1.18] en :

$$Y = \frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_0 C} + \frac{C-1}{V_0 C} X \quad [1.20]$$

et en portant Y en fonction de X, on obtient une droite de pente et d'intersection telles que :

$$V_0 = (\text{pente} + \text{intersection})^{-1} \quad [1.21]$$

$$C = (V_0 \times \text{intersection})^{-1} \quad [1.22]$$

Le volume de la monocouche V_0 et la chaleur nette d'adsorption ΔQ peuvent donc être tirés facilement à partir de l'équation B.E.T.

* Critique et validité de la théorie B.E.T.

Plusieurs hypothèses physiques simplificatrices ont été nécessaires à l'obtention de l'équation B.E.T. Tout d'abord, la théorie B.E.T. suppose que l'adsorption a lieu sur une surface énergétiquement uniforme, ce qui est rarement le cas. L'écart observé entre l'équation B.E.T. et les données expérimentales à basses pressions est une conséquence de cette non uniformité.

En outre, le modèle B.E.T. ignore l'influence des interactions latérales entre molécules d'adsorbat et postule que la chaleur d'adsorption au-delà de la monocouche est égale à la chaleur latente de condensation. Cette dernière hypothèse conduit généralement à une surestimation de l'adsorption au-delà de la monocouche.

Avec ces hypothèses, la chaleur d'adsorption prédite par la théorie B.E.T. n'est pas toujours en bon accord avec l'expérience ; une valeur faible est en général calculée;

Par contre, cette théorie fournit une méthode simple et fiable pour mesurer les quantités adsorbées à la monocouche lorsque les isothermes possèdent une courbure très marquée (c'est-à-dire pour $C > 50$). De nombreuses théories ont été développées par la suite pour tenter d'intégrer l'hétérogénéité de la surface, les interactions latérales et la décroissance du potentiel d'adsorption. Les équations qui en découlent sont en général plus difficiles à manier et n'apportent pas d'amélioration significative.

4.2.3. Evaluation des surfaces spécifiques

La surface spécifique S_w est définie comme la quantité de surface par unité de volume (ou de masse) développée par un solide.

Elle est liée au volume de la monocouche V_0 , exprimé en cm^3 TPN/g, par :

$$S_w = 0,2687 \sigma V_0 \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad [1.23]$$

où σ est l'aire moléculaire de l'adsorbat en \AA^2 .

La valeur de σ pour les différents gaz est estimée à partir du volume molaire V_M de la phase condensée (liquide ou solide) à la température de la mesure :

$$\sigma = \left(\frac{V_M}{N^0} \right)^{2/3} \times 10^{16} (\text{\AA}^2) \quad [1.24]$$

où N^0 est le nombre d'Avogadro.

On constate généralement qu'à 77 K seul l'azote occupe effectivement l'aire calculée à partir de son volume molaire liquide ($\sigma = 16,2 \text{\AA}^2$) et ceci sur la plupart des solides.

Pour pratiquement tous les autres adsorbats, la valeur de σ calculée avec la formule [1.24] fournit souvent des valeurs incorrectes de la surface spécifique, la valeur de σ ajustée à la surface spécifique mesurée avec l'azote étant en général supérieure à la valeur théorique.

Plusieurs facteurs tels que l'adsorption localisée, l'orientation des molécules polaires, l'hétérogénéité de la surface et l'agitation thermique latérale de l'adsorbat peuvent être à l'origine de ces différences. En outre, un effet de tamis moléculaire peut apparaître lorsque le solide possède une structure poreuse (Cf. §.6.1).

1.5 L'ADSORPTION SUR LES SOLIDES POREUX

5.1 Introduction

Les poudres obtenues par divers procédés ainsi que les aggrégats de très petites particules possèdent généralement de fortes surfaces spécifiques. Du fait des espaces inévitables existant entre les diverses particules, ces solides possèdent un volume poreux constitué de pores de tailles en général comparables à celles des particules.

La forme et la taille des pores dépendent en outre des évolutions thermiques ou mécaniques subies par ces poudres.

Ces deux facteurs, surface spécifique et porosité, sont reconnus comme jouant des rôles complémentaires dans les phénomènes d'adsorption.

5.2 Classification de la taille des pores

Une classification a été proposée par Dubinin (1959) sur la base de leur largeur moyenne :

- . micropores : largeur inférieure à environ 20 Å
- . pores de transition : largeur de 20 à 200 Å
- . macropores : largeur supérieure à 200 Å

La limite entre ces classes n'est pas franche mais la classification n'est pas purement arbitraire : chaque gamme de taille de pores est associée à un comportement d'adsorption qui lui est caractéristique et qui se concrétise par une forme particulière des isothermes d'adsorption et de désorption (Cf. §.1).

Les théories de l'adsorption sur les solides poreux ne sont valables que pour le type de porosité pour lequel elles ont été élaborées ; les phénomènes physiques (adsorption sur les parois, condensation capillaire,...) à la base des expressions analytiques étant assez différents.

5.3 Processus d'adsorption sur les solides poreux ($\bar{\phi} > 20\text{\AA}$)

L'adsorption dans les pores de largeur supérieure à 20 Å s'effectue de la même manière que sur une surface libre, à la seule différence que l'épaisseur de la multicouche est limitée par la largeur des pores ; la forme de l'isotherme est alors modifiée lorsque leur remplissage est effectué. Au lieu d'un type II (resp. III) on obtient un type IV (resp. V) souvent caractérisé par un plateau sensiblement horizontal aux hautes pressions relatives. Ce plateau correspond à une adsorption limitée à la surface externe du solide.

Lorsqu'il existe une asymptote à la pression de condensation, elle est généralement due à une condensation capillaire dans des pores relativement larges (Macropores de Dubinin).

En outre, la désorption à partir des pores de taille comprise entre 20 et 200 Å s'accompagne généralement d'une hystérésis dans la forme de l'isotherme ; la quantité adsorbée à pression réduite donnée étant supérieure à celle mesurée lors de l'adsorption (à pression croissante).

L'origine de cette hystérésis a reçu diverses interprétations en considérant une différence soit dans les propriétés de la phase adsorbée, soit dans les mécanismes d'adsorption et de désorption dans les pores.

On considère, en général, que le remplissage s'effectue par adsorption multicouche sur les parois des pores et que la désorption a lieu par évaporation d'une phase liquide à partir d'un ménisque, pour une pression critique P liée au rayon des pores par la relation de Kelvin :

$$\ln(P/P_s) = \frac{-2\gamma V_M}{r_k RT} \cos \theta \quad [1.25]$$

où :

P_s est la pression de vapeur saturante à la température T ,

γ et V_M sont la tension de surface et le volume molaire de l'adsorbat liquide,

θ l'angle de contact entre le liquide et les parois du pore,

et

r_k le "rayon de Kelvin" qui caractérise la taille et la forme des pores (r est égal à 2 fois le rapport volume/surface des pores).

5.4 Mesure de la surface et de la porosité des solides poreux

Si l'on considère que l'adsorption de la première monocouche n'est pas perturbée par la taille des pores, les méthodes habituellement utilisées pour les solides non poreux sont alors utilisables pour estimer la surface spécifique des solides poreux ne comportant pas de micropores. L'équation B.E.T. est alors applicable à la partie basse pression de l'isotherme en-dessous de la boucle d'hystérésis.

Lorsque l'isotherme possède un plateau bien marqué, le volume poreux total peut être mesuré à partir de la quantité adsorbée en ce point et ramenée à la densité à l'état liquide. En-dessous d'une certaine température cette valeur doit être la même pour tous les adsorbats et est égale au volume total des pores :

$$V_p = \frac{W}{\rho_L} \quad (\text{règle de Gurvitch}) \quad [1.26]$$

où W est la masse d'adsorbat et ρ_L sa densité à l'état liquide.

La distribution de la taille des pores peut être estimée à partir de l'isotherme de désorption en utilisant l'équation de Kelvin [1.25]. En effet, la quantité adsorbée à la pression P est la somme de la quantité condensée dans les pores de rayon inférieur ou égal au rayon de Kelvin (r_k) et de celle adsorbée en multicouche sur les pores de rayon supérieur à r_k .

Pour pouvoir effectuer l'intégration numérique conduisant à la distribution du volume poreux [Pierce, (1953)], l'adsorption multicouche doit être évaluée à partir d'une isotherme du même adsorbat sur un échantillon non poreux.

Cette procédure est limitée aux pores de transition, car à mesure que leur taille décroît l'équation de Kelvin perd de sa validité pour ne plus être applicable dans le domaine des micropores.

1.6. L'ADSORPTION PAR LES SOLIDES MICROPOREUX

6.1 Mécanisme d'adsorption dans les micropores

Dans un micropore de largeur n'excédant pas quelques diamètres moléculaires, un recouvrement des champs de potentiel des parois opposées a lieu. L'intensification des forces attractives qui en résulte provoque une adsorption multicouche dès les très basses pressions et ceci jusqu'au remplissage complet des pores. Les isothermes correspondantes (type I) seront déformées dans le sens d'une forte augmentation de la quantité adsorbée à basse pression.

Si, le solide ne recèle que des micropores aucun effet d'hystérésis n'est observable et un plateau sensiblement horizontal se développe dès les pressions réduites supérieures à 0,3.

La quantité adsorbée à saturation est difficilement fiable au volume poreux de l'adsorbant, car pour les pores de dimension de l'ordre de 2 ou 3 diamètres moléculaires, la taille et la forme des différentes molécules d'adsorbat influencent fortement la manière avec laquelle elles sont empilées dans ces pores.

En outre, dans le cas d'une distribution de tailles des micropores, la proportion de pores accessibles à une molécule donnée diminue lorsque la taille de la molécule augmente. On a alors un effet de tamis moléculaire.

Cet effet peut encore être accentué par la présence d'étranglements de dimension à peine supérieure à la taille moléculaire des adsorbats, l'accessibilité à l'ensemble du volume poreux nécessite alors la diffusion des molécules au travers de sites où les forces d'adsorption sont très fortes. Cette diffusion, activée thermiquement, peut conduire à des temps d'équilibre extrêmement longs, en particulier à basse température où les valeurs mesurées peuvent ne pas représenter le véritable état d'équilibre.

Malgré ces difficultés, plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer la surface spécifique et le volume poreux de ces solides.

6.2. Détermination du volume microporeux

6.2.1 Méthode de Dubinin

Une approche du problème des micropores a été faite par Dubinin et al. (1947) en développant la théorie du potentiel formulée par Polanyi (Cf. 6.4.1).

L'hypothèse de base est que la fraction V du volume des micropores occupé par l'adsorbat à l'état liquide peut être exprimé par une fonction gaussienne du potentiel d'adsorption correspondant :

$$V = V_p e^{-k \epsilon_0^2} \quad [1.27]$$

où V_p est le volume total des micropores et k une constante caractérisant la distribution de tailles des pores,

$$\text{d'où :} \quad V = V_p \exp \left[\frac{-k}{\beta^2} \left(RT \ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \quad [1.28]$$

$$\text{soit :} \quad \log V_L = \log V_p - D \left(\log \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad [1.29]$$

$$\text{avec :} \quad D = 2,303 \frac{k}{\beta^2} (RT)^2 \quad [1.30]$$

et où V_L est le volume de gaz adsorbé, ramené à la densité de l'état liquide :

$$V_L = V_a (\text{TPN}) \cdot \frac{\rho_G (\text{TPN})}{\rho_L} \quad [1.31]$$

Le tracé de $\log V_L$ en fonction de $[\log (P_s/P)]^2$ doit donner une droite de pente D et d'intersection $\log V_p$ à $P/P_s = 1$, permettant d'estimer le volume microporeux V_p .

Un accord expérimental avec cette théorie ne constitue pas une preuve directe de la présence de micropores, mais permet seulement d'en évaluer le volume une fois leur existence établie.

6.2.2 Comparaison avec un solide non poreux

Le tracé des quantités de gaz adsorbées sur un solide de caractéristiques inconnues, en fonction des quantités adsorbées à même pression sur un solide de référence, non poreux et de même nature, fournit un moyen de détecter la présence de micropores : un écart à la linéarité à basse pression est observé et la droite issue des hautes pressions coupe l'ordonnée au-dessus de l'origine.

La valeur de cette intersection ramenée à la densité de l'état liquide fournit le volume microporeux et la pente de la droite permet de calculer la surface externe du solide.

Cependant, lorsqu'il existe une distribution continue entre les micropores et les pores de taille supérieure, cette méthode est d'utilisation plus délicate.

CHAPITRE II

SYSTEMES ET METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Ce chapitre regroupe tout ce qui a trait à la conception et à la mise au point des systèmes et des méthodes expérimentales.

Une première partie expose les procédés de préparation des différents types d'échantillons de glace étudiés.

La seconde partie décrit les caractéristiques des systèmes volumétriques d'adsorption conçus pour cette étude. Les méthodes de mesure et les calculs relatifs aux isothermes d'adsorption et aux cinétiques de formation des clathrates sont ensuite présentés et discutés.

La dernière partie traite du problème de l'équilibre thermique des échantillons et décrit les méthodes de recuit élaborées pour l'étude de l'évolution de la surface de la glace.

Ce chapitre constituant la base des résultats présentés dans les chapitres suivants, il sera fréquemment fait référence aux méthodes de mesures et aux calculs qui y sont développés.

II.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

1.1. Introduction

Pour l'étude des propriétés de la surface de la glace à basse température, plusieurs procédés d'obtention de poudres de glace ont été développés :

- . Broyage de monocristaux de glace hexagonale à 77 K ;
- . Microtomage de ces mêmes monocristaux à 250 K ;
- . Condensation de vapeur d'eau à 77 K ainsi qu'à des températures supérieures à 190 K ;
- . Recuit des échantillons précédents à des températures supérieures à celle de leur préparation.

Une attention particulière a été portée au contrôle des conditions de préparation ; celles-ci ayant une influence déterminante sur les caractéristiques des échantillons obtenus.

Les possibilités de modification ou de pollution de leur surface ont été systématiquement envisagées et réduites au maximum afin d'assurer une fiabilité et une reproductibilité des échantillons et des mesures.

1.2. Fabrication des monocristaux

Ces monocristaux constituent le matériau de base de la plupart de nos échantillons (broyés, microtomés et condensés). Ils fournissent soit des cristaux d'une grande perfection, sans bulles, ni joints de grain, soit de la vapeur d'eau d'une grande pureté (pas de gaz résiduel).

Ils sont obtenus par une méthode de Bridgman modifiée (croissance en phase liquide) : on fixe un germe monocristallin au fond d'un vase cylindrique en plexiglas que l'on remplit d'eau à 0°C, purifiée et déionisée ($\rho > 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). On applique alors un gradient de température (-15°C à la base, -1°C à l'extérieur), de manière à faire croître le cristal verticalement à une vitesse de l'ordre de 1cm par jour. Une résistance chauffante à hauteur réglable assure l'horizontalité de l'interface eau-glace et contrôle la vitesse moyenne de croissance. Un agitateur assure l'homogénéisation de la température de l'eau.

On obtient ainsi une carotte polycristalline (8 à 10 monocristaux en moyenne) de 8 cm de diamètre et de 15 cm de long ; les plus gros monocristaux pouvant avoir jusqu'à 50 cm³.

Cette technique a été mise au point et testée au Laboratoire [Chaillou A., non publié] et a fourni l'ensemble des monocristaux utilisés.

De nombreux travaux effectués sur des échantillons obtenus par cette méthode ont montré leur grande pureté et la perfection de la structure des monocristaux [Kuks et Lehmann (1985)].

1.3. Echantillons broyés

Ces échantillons sont obtenus par broyage mécanique sous vide à basse température (77 K).

Un cube de glace est prélevé au centre d'un monocristal afin d'éliminer les contaminations de sa surface durant le stockage. Il est ensuite pesé avec précision ($\pm 0,002$ g), puis placé dans un porte échantillon en inox préalablement refroidi à -20°C (température de la chambre froide).

Le porte échantillon est alors rempli d'azote liquide afin d'amener la température de la glace à 77 K. Ce refroidissement est effectué lentement pour limiter les chocs thermiques qui risquent de faire éclater le monocristal.

Une fois la cellule fermée l'azote est pompé jusqu'à obtention d'un vide de 10^{-6} torr. L'échantillon est ensuite broyé pendant 2 minutes à l'aide de 6 billes en inox placées dans la cellule porte échantillon mise en mouvement par un broyeur. Ce broyeur est du type Danguomeau à mouvement alternatif (700 Cycles/mn) de 4 cm d'amplitude ; les 6 billes ont un diamètre de 12 mm et pèsent 7 g. chacune.

La cellule peut alors être connectée au système de mesure.

La poudre obtenue est composée de grains anguleux compactés au fond du porte échantillon. Malgré ce compactage, la poudre fraîchement broyée reste très pulvérulente et quasiment sans frittage mécanique entre les grains.

Lorsque le refroidissement du monocristal est effectué par l'intermédiaire d'un gaz inerte (He) des morceaux de glace sensiblement sphériques et de la taille des billes subsistent après broyage ; ceux-ci ne modifient pas les caractéristiques de la poudre mais réduisent la masse de glace effectivement broyée [Figure 2.1].

La masse maximale de poudre que l'on peut obtenir avec ce système est de l'ordre de 35 g ; au-dessus, l'efficacité du broyage chute rapidement.

Le broyage a lieu dans les deux premières minutes de la mise en mouvement des billes ; au-delà la poudre ne subit plus qu'un compactage mécanique.

Un broyage sous atmosphère gazeuse en réduit considérablement l'efficacité et favorise le réchauffement de la poudre (le porte échantillon en acier inox de 6 mm d'épaisseur est sorti du bain d'azote liquide le temps du broyage, soit environ 3 minutes à -20°C).

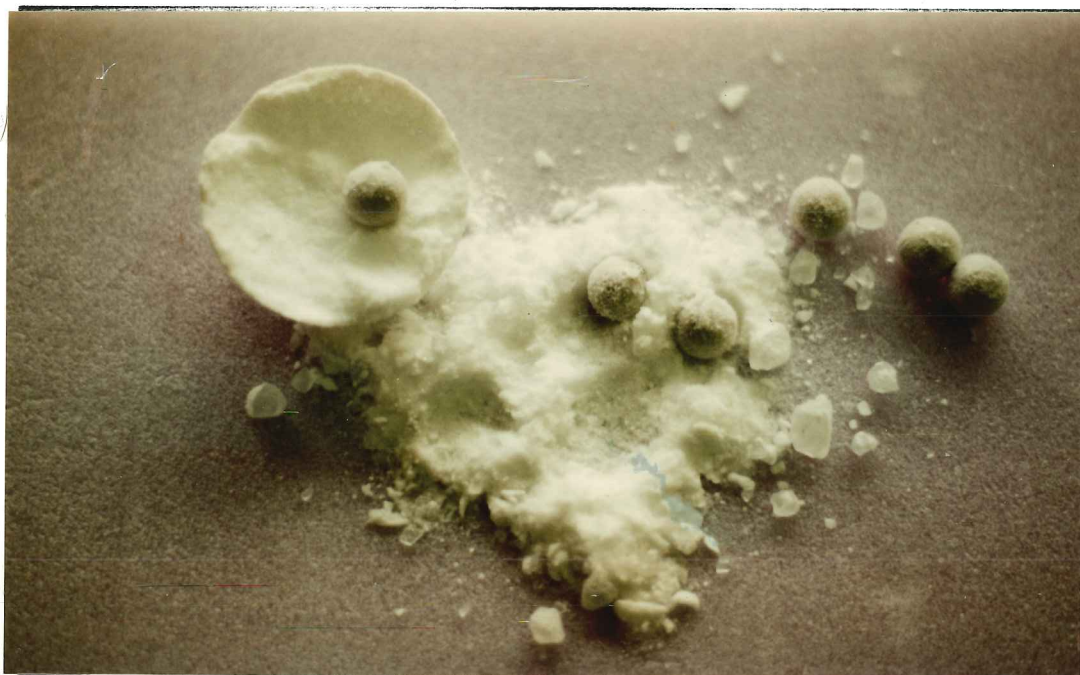


Figure 2.1.: Monocrystal de glace Ih broyé.
Poudre fraîche et recuite (à gauche)

1.4. Echantillons microtomés

Ces échantillons sont préparés par rabotage progressif d'un monocristal préalablement orienté.

L'orientation, avec en général un axe perpendiculaire à la surface, est effectuée en déterminant les angles que fait cet axe avec une des faces de l'échantillon à l'aide d'une platine universelle munie de deux polaroids croisés (Schumsky, 1957). Le monocristal est alors retaillé selon ces angles.

Il est ensuite collé sur une lame de verre par légère fusion de sa surface puis regel.

Le microtomage est effectué en chambre froide à -20°C environ à l'aide d'une lame inox minutieusement affûtée et nettoyée.

Si l'on récupère les "copeaux" obtenus par un microtomage régulier d'un échantillon (passes de 2 à 4μ) en les précipitant dans une cellule remplie d'azote liquide, on obtient une poudre homogène. Cette poudre très aérée ($d \sim 0,05$) est composée de fines paillettes de plusieurs millimètres de long, quelques dixièmes de millimètres de large et 2 à 4 microns d'épaisseur.

La poudre ne reste en contact avec l'air ambiant (-20°C) que quelques secondes avant d'être plongée à l'azote liquide ; les risques d'évolution de sa surface et de pollution par des gaz non désorbables à 77K (CO_2 ...) sont donc fortement limités.

Le poids de l'échantillon est mesuré par double pesée du porte échantillon.

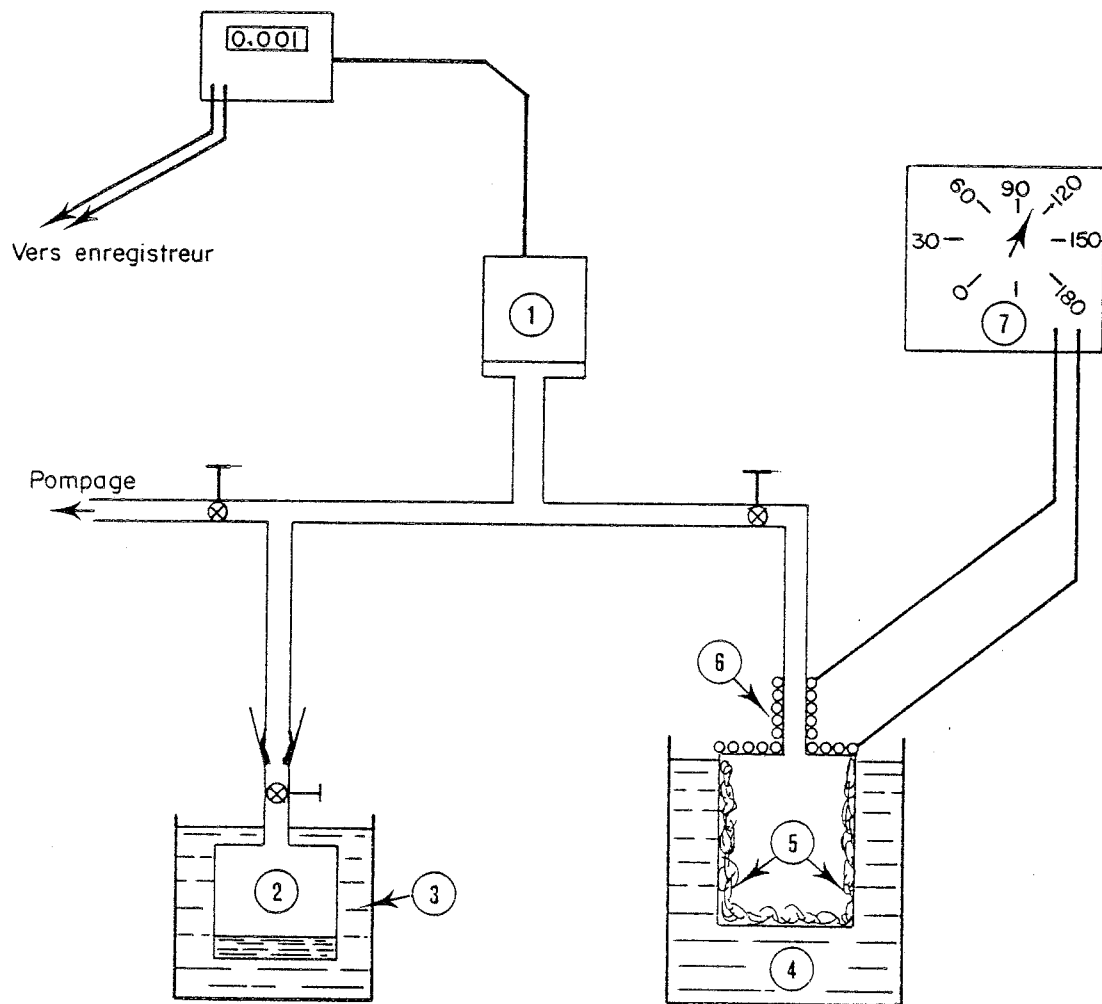
1.5. Echantillons condensés

Ces échantillons sont obtenus par condensation de vapeur d'eau sur une surface maintenue à température constante inférieure à 273 K.

Le système de fabrication des échantillons condensés est composé d'une cellule en verre plongée dans un bain thermostaté (N_2 liquide ou alcool) à la température de condensation désirée et d'une cellule d'évaporation plongée dans un second bain thermostaté à une température inférieure à la température ambiante [Figure 2.2.].

Les deux cellules sont reliées par une tuyauterie inox munie d'un capteur de pression (Datamétriecs 590 A) pour contrôler et enregistrer la pression lors de la condensation.

Un cordon chauffant entoure la partie de la cellule de condensation émergeant du bain. Il permet d'imposer un fort gradient thermique et délimite ainsi nettement la zone de condensation à température homogène.



- | | | | |
|---|-------------------------------|---|---------------|
| 1 | capteur de pression | 5 | glace amorphe |
| 2 | cellule d'évaporation | 6 | résistance |
| 3 | bain d'alcool (260 K à 285 K) | 7 | potentiomètre |
| 4 | bain azote liquide (77 K) | | |

Figure 2.2. : Système de condensation

L'eau utilisée dans la cellule d'évaporation est, soit un monocristal de glace sans bulles, soit de l'eau ultrapure déionisée à l'aide de résines échangeuses d'ion (résistivité $> 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ à 300 K) et dégazée par plusieurs cycles de fusion - regel sous pompage.

La condensation peut s'effectuer soit sous vide, soit en présence d'une atmosphère constituée d'un gaz non condensable. La pression de vapeur peut être réglée en jouant sur la température de la cellule d'évaporation. Une vanne permet d'en régler le débit.

Le poids de l'échantillon est mesuré par double pesée de la cellule de condensation.

La vitesse de condensation de la vapeur d'eau (Φ), exprimée en $\text{mole cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, est calculé à partir du poids W_e , de la durée de condensation t_c (s) et de la surface du substrat S_c (cm^2).

$$\Phi = \frac{W_e}{18} \frac{1}{t_c S_c} \quad [2.1]$$

On a préparé, par cette méthode, deux types d'échantillons suivant leur température de condensation: 77 K ou supérieure à 190 K.

Les échantillons condensés à la température de l'azote liquide, ont l'aspect d'une poudre très fine, mate et sans trace cristalline observable, elle est répartie assez uniformément sur les parois de la cellule en verre auxquelles elle adhère bien.

Les échantillons condensés aux températures supérieures à 190 K (bain alcool), présentent des aspects très différents selon leurs conditions de condensation [cf. Hobbs (1974)].

Les poudres obtenues sous vide développent des cristaux tout juste visibles à l'oeil nu et présentent un aspect homogène.

Par contre, sous atmosphère d'air des cristaux bien différenciés se développent. On a obtenu des structures en forme de feuilles cristallines très fines en condensant vers 200 K et des cristaux en forme de tremie ("Gobelets") en condensant vers 210 K et en maintenant un fort gradient thermique, 5 K/cm entre 210 et 250 K, durant 15 jours.

II.2 CONCEPTION ET MISE AU POINT DES SYSTEMES D'ADSORPTION

2.1. La mesure des isothermes d'adsorption

Les méthodes volumétriques dans lesquelles le nombre de moles de gaz adsorbées est calculé d'après des mesures de pressions, volumes et températures, constituent les moyens les plus couramment utilisés pour déterminer les courbes isothermes d'adsorption : $V = f(P)_T$.

Ces méthodes consistent à mettre en présence l'adsorbant avec une quantité connue de gaz. La différence entre le nombre de moles d'absorbant présent en phase gazeuse, en l'absence et au contact de l'adsorbant, représente la quantité de gaz transférée dans la phase adsorbée.

La précision absolue avec laquelle on pourra déterminer cette quantité de gaz adsorbé dépend de la méthode de mesure utilisée et de la précision de la mesure des différents paramètres intervenant dans le calcul. Ces paramètres sont : les volumes du système, leurs températures respectives, les pressions correspondant aux deux équilibres, Gaz seul et Gaz + Adsorbant, et les corrections éventuelles comme celles des gaz réels, des températures intermédiaires, de la diffusion thermique....

La précision relative des isothermes dépendra des caractéristiques du couple adsorbant-adsorbant (surface totale développée par l'échantillon, gamme de pression de l'adsorption,...) et du volume mort du système ; la situation la plus favorable se situant lorsque pratiquement tout le gaz admis dans le système est adsorbé, la quantité non adsorbée représentant alors un terme de correction mineur, voir négligeable.

Dans le cas des quantités du même ordre de grandeur jusqu'à ceux où les volumes adsorbés sont très petits devant le volume mort du système, il est nécessaire d'apporter un soin de plus en plus grand à la conception du système, à la précision des mesures ainsi qu'à la méthode employée, ceci afin de réduire au maximum les sources d'erreurs.

2.2. Situation du problème

Les principaux buts que l'on s'est fixé au niveau de la précision des résultats sont :

Une mesure des isothermes de N_2 et Ar (à 77 K et 87 K) sur différentes poudres à une précision supérieure aux mesures existantes, c'est-à-dire, avec une erreur relative sur la quantité adsorbée inférieure à 0,5 %.

La possibilité de suivre l'évolution de ces poudres avec une erreur inférieure à 5 % pour les surfaces les plus faibles (~ 1 à 2 m^2).

L'enregistrement de cinétiques de formation de clathrates, (nombre de moles absorbées en fonction du temps) avec un maximum de 1 % d'erreur.

Le premier problème vient des surfaces très différentes et souvent très faibles développées par certains échantillons (1000 m^2 à quelques m^2). De plus, ces mesures nécessitent la préparation in situ des échantillons, ce qui contraint à utiliser des porte-échantillons de volume 10 à 50 fois supérieurs à celui de la glace pour permettre un broyage efficace ou une condensation homogène.

Ces deux considérations nous placent dans des situations plutôt défavorables pour l'obtention d'une bonne précision avec les systèmes d'adsorption classiques (type B.E.T).

On a donc conçu un système volumétrique d'adsorption permettant une détermination du nombre de moles de gaz adsorbé avec une précision supérieure à $5 \cdot 10^{-7}$ mole.

Cette précision a été atteinte en deux étapes correspondant à deux systèmes sur lesquels des améliorations successives ont été apportées.

Le premier innove par l'immersion totale du système à la température de la mesure, capteur y compris. Ceci permet d'éliminer tous les problèmes de correction de températures intermédiaires et de diffusion thermique.

Sur le deuxième, la mise au point d'une méthode de mesure des pressions d'équilibre à l'aide d'un capteur plongé et d'un capteur de référence à température ambiante, a permis d'éliminer les principaux problèmes liés à l'immersion du capteur (chocs thermiques, hystérésis...).

On a ensuite développé deux procédures de mesures des isothermes sensiblement différentes afin d'optimiser leur précision et leur rapidité en fonction des quantités de gaz adsorbées.

Pour finir une méthode précise d'enregistrement dynamique de la pression a été mise au point pour l'étude de la formation des clathrates hydrates.

2.3. Les systèmes d'adsorption

2.3.1 Système à un capteur

*** Description du système**

Ce système est composé d'un porte-échantillon de volume V_{mo} , d'un volume d'introduction V_d muni d'un capteur, et de deux vannes permettant d'isoler ces volumes, le tout pouvant être plongé à l'azote liquide (77 K) [Figure 2.3].

Le volume d'introduction, les vannes et l'ensemble de la tuyauterie sont en inox. Les différents porte-échantillons adaptables au système sont soit en inox avec joint d'étanchéité en indium, soit en verre avec raccord soudé verre-métal. Ces différents éléments du système sont étuvés sous pompage vers 340 K avant d'être refroidis à 77 K.

Les différents gaz sont admis à la sortie du détendeur dans un premier volume de détente pour en contrôler le débit avant d'être introduits dans le système de mesure.

Le système de pompage est composé d'une pompe primaire (à huile) et d'une pompe à diffusion avec piège à azote liquide (Alcatel). Deux jauges à vide sont disposées sur la ligne de pompage : une jauge Pirani à conduction thermique (gamme : $100-10^{-2}$ mb) et une jauge Penning du type à cathode froide (gamme : $10^{-2} - 10^{-7}$ Torr).

La lecture du signal du capteur se fait sur un afficheur numérique par l'intermédiaire d'un amplificateur (Mecaptec AC3500). Un enregistreur (Sefram SRD) est branché en parallèle pour suivre les variations de pression et visualiser les équilibres.

Le capteur a été choisi pour travailler à basses températures et supporter de forts chocs thermiques lors des changements rapides de températures, ceci sans détérioration de ses caractéristiques.

*** Tests du capteur**

Le premier capteur utilisé est un modèle Teledyne 2215 LT (à "couches minces") spécialement conçu pour les basses températures. Il est utilisable pour des pressions jusqu'à 1 bar avec un gain compensé de 77 K à 290 K.

Le constructeur donne un écart à la linéarité à pleine échelle $< \pm 0,25$ % et une répétabilité $< 0,1$ %.

On a d'abord testé ses caractéristiques au fil des traitements thermiques et aux différentes températures.

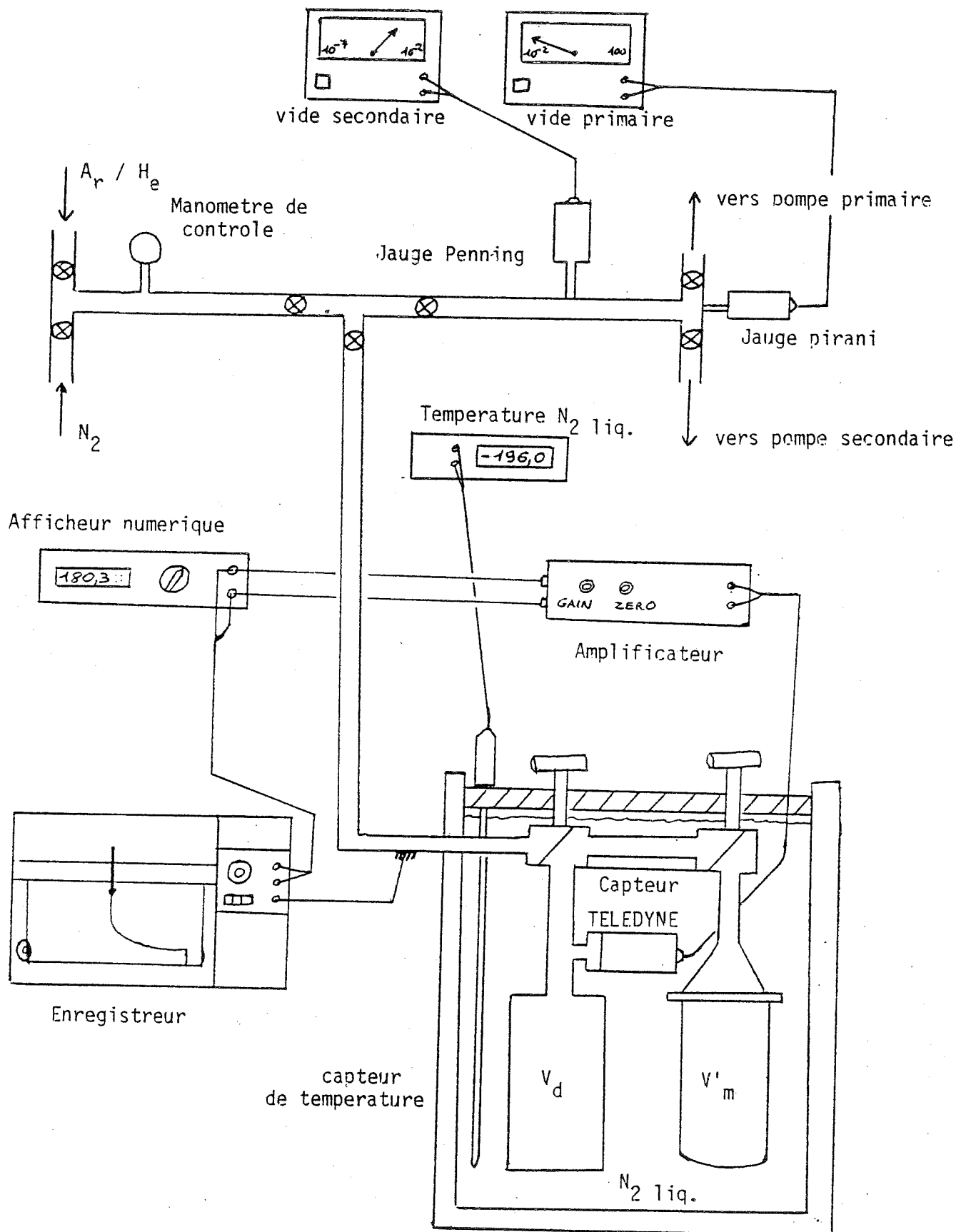


Figure 2.3.: Système volumétrique d'adsorption à 1 capteur

Après avoir amélioré l'isolation thermique de l'amplificateur qui introduisait une dérive thermique importante (jusqu'à 0,2 mV/mn), on a pu obtenir du capteur plongé à l'azote liquide une précision instantanée <0,1 mV avec une dérive n'excédant pas 0,01 mV/mn.

On peut donc espérer une précision de $\pm 0,1$ mV sur la lecture de la pression si la mesure n'excède pas quelques minutes, et si l'étalonnage est effectué à une précision au moins égale à cette valeur.

* Etalonnage du capteur

Le signal délivré par le capteur transitant par un amplificateur à gain variable puis un convertisseur numérique, on a fixé arbitrairement le gain de l'amplificateur (1 mb = 1mV) et étalonné les valeurs données par le convertisseur numérique (mV) en pression réelle (mb) à l'aide d'un capteur de caractéristiques connues.

Un capteur Datametrics 590A à 2 points fixes ajustables (0 et 1000 mb) servira de capteur étalon. Son écart maximal à la linéarité étant inférieur à 0,05 mb sur la gamme 0-500 mb, on l'estimera parfaitement étalonné.

Pour effectuer la conversion Signal Teledyne-Pression, la détermination du gain et de l'écart à la linéarité du capteur Teledyne est nécessaire. Pour cela on choisit 2 valeurs de pression (0 et 500 mb) dans la gamme de pression utilisée et on détermine le gain G entre ces 2 points [Figure 2.4].

$$P = G P_T$$

l'écart à la linéarité ΔP_T est déterminé par rapport à la droite idéale de gain G et reporté en fonction du signal du capteur à étalonner [Figure. 2.5].

$$\Delta P_T = P - G P_T$$

La mesure du rapport de détente à blanc R_0 du système à différentes pressions avec un gaz parfait (He) fournit une bonne vérification de la précision de l'étalonnage. On a mesuré un écart maximal ΔR égal à $\pm 0,002$ pour $R \sim 2$, ce qui correspond à une erreur de $\pm 0,2$ mb sur la lecture de la pression.

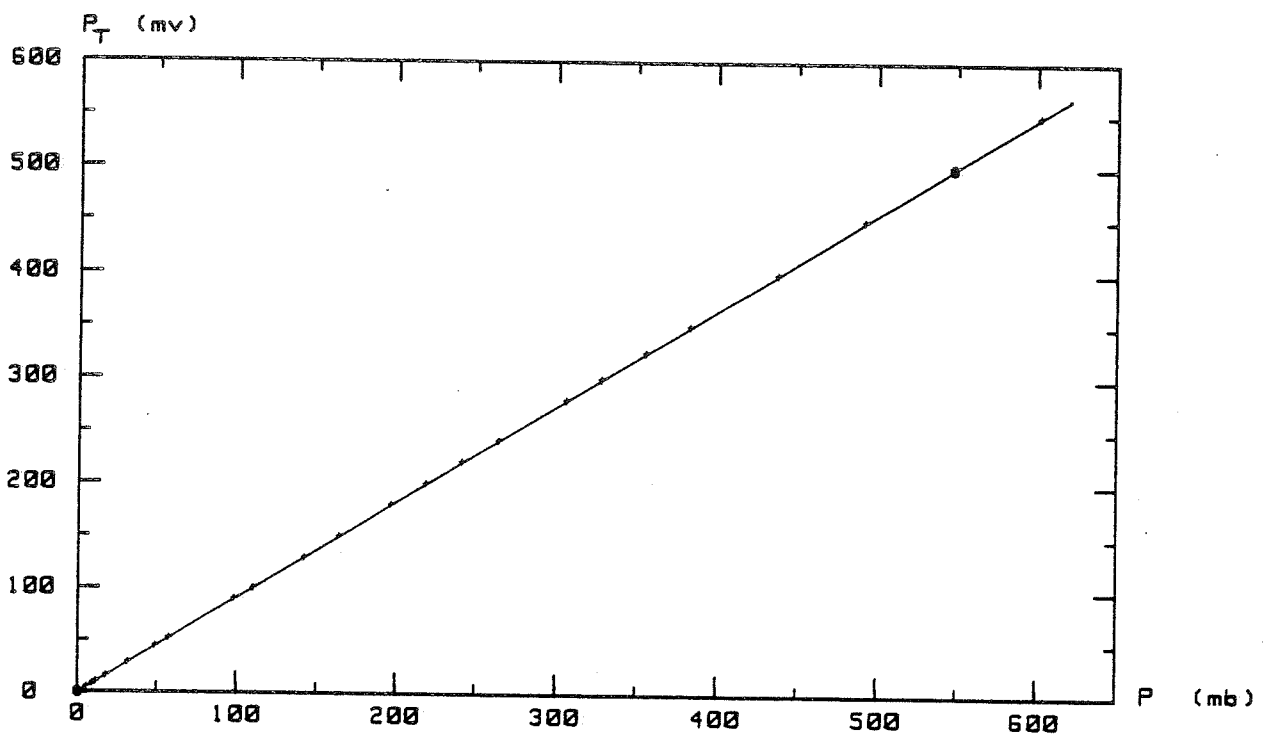


Figure 2.4 : LINEARITE du capteur TELEDYNE $P_T = f(P)$
 GAIN = 0.9136 entre 0 et 500 mb à 77K

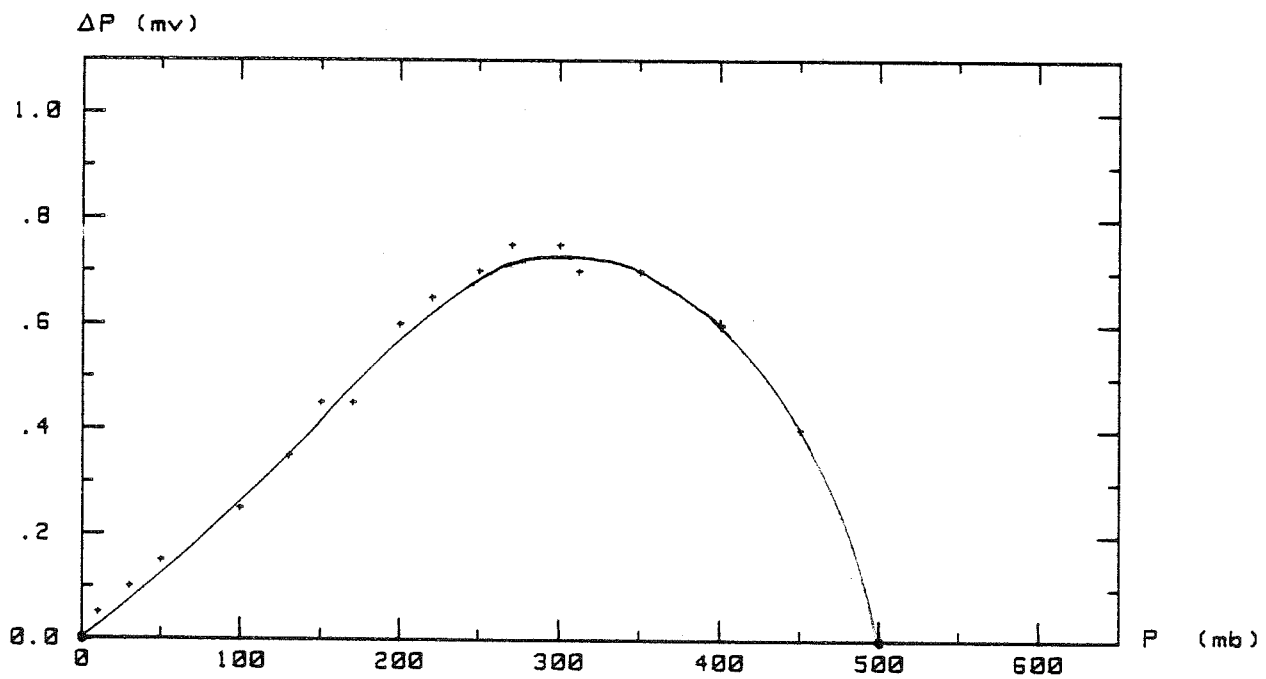


Figure 2.5 : ECART à la LINEARITE TELEDYNE $\Delta P = f(P)$
 à T = 77 K

Les tests effectués lors des recuits successifs ont montré qu'après un cycle thermique, 77 K \rightarrow Température de recuit (> 190 K) \rightarrow 77 K, un décalage aléatoire du zéro ($< \pm 10$ mV) apparaît, qu'il est nécessaire de compenser après chaque recuit.

La stabilité de la réponse du capteur (gain, linéarité) à 77 K a été testée indirectement par la répétabilité des mesures et, en particulier, par la stabilité des rapports d'étalonnage à l'Hélium.

Seule une dérive observée pour les temps très longs (~ 1 mois) nécessite une vérification régulière de l'étalonnage.

Par contre, lorsque l'on passe de l'azote liquide à une température plus élevée ($190 \text{ K} < T < 273 \text{ K}$), mis à part un décalage du zéro important (jusqu'à 25 mV), on observe une variation de gain de l'ordre de 5% nécessitant un étalonnage à cette température si l'on veut y effectuer des mesures.

Les temps de stabilisation en température du capteur ont été mesurés pour différentes conditions et à différentes températures.

	avec P = 100 mb d'argon à 77 K				sous vide
T	190 K	205 K	235 K	270 K	270 K
Equilibre 77 K \rightarrow T	20 mn	15	13	10	1 h 30 mn
Equilibre T \rightarrow 77 K	6 mn	7	10	13	15 mn

Tableau 2.1 : Temps de stabilisation du capteur Teledyne

Il en ressort l'utilité d'un gaz échangeur pour obtenir un équilibre rapide de capteur (ceci sera confirmé plus loin pour l'équilibre thermique de l'échantillon).

* Diffusion thermique

L'écart de température entre les deux capteurs étant important : $\Delta T = 224$ K, l'effet de la diffusion thermique sur l'équilibre des pressions a été étudié. Cet effet est négligeable lorsque le libre parcours moyen λ du gaz à la pression P et à la température T est inférieur à $\frac{D}{10}$, D étant le diamètre minimum de passage du gaz.

$$\lambda = \frac{k}{\pi \sigma^2} \frac{T}{P}$$

avec $\pi \sigma^2$: section efficace du gaz

Avec l'Hélium à 300 K et pour un diamètre de tuyauterie de 6 mm on a $\lambda > \frac{D}{10}$ pour $P < 0,5$ mb.

Pour les autres gaz utilisés (N_2 , Ar, CO_2) la pression limite est beaucoup plus faible.

L'influence de la diffusion thermique est donc négligeable pour les pressions utilisées ($P > 0,5$ mb).

* Mesure de la pression

Il suffit de lire la valeur affichée par le capteur Teledyne et de la transformer en pression réelle à l'aide de l'étalonnage (gain et écart à la linéarité).

$$P = G P_T - \Delta P_T$$

Pour suivre en continu la variation d'une pression, on enregistre directement le signal à la sortie de l'amplificateur. La courbe de pression enregistrée pourra être corrigée du gain par simple changement d'échelle.

L'écart à la linéarité devra, par contre, être corrigé point par point ; cet écart n'exédant pas 0,7 mb, sa correction pourra être négligée pour des mesures à une précision inférieure à ± 1 mb.

En tenant compte de cette correction, on peut atteindre une précision de $\pm 0,3$ mb sur la gamme 0 - 500 mb.

2.3.2 Système à deux capteurs

* Introduction

On s'est rapidement rendu compte qu'une précision de $\pm 0,2$ mb s'avérait très insuffisante pour la plupart de nos mesures.

Pour améliorer cette précision on a donc cherché un capteur immersible à basse température (77 K) et susceptible de fournir une précision absolue de 10^{-2} mb sur la game 0 - 1 bar. Malheureusement, aucun capteur soumis à ces conditions ne possède de telles caractéristiques, principalement à cause des non linéarités et de l'hystérésis dues aux contraintes mécaniques et thermiques.

Par contre, des capteurs avec lesquels il est possible d'obtenir cette précision existent mais ne travaillent ni à basse température, ni en milieu liquide.

On a donc mis au point une méthode originale de mesure à basses températures nécessitant deux capteurs ayant des propriétés complémentaires : un capteur immersible à basse température et un capteur de référence à température ambiante. Ces deux capteurs ayant la même gamme de pression et des sensibilités identiques ($<10^{-2}$ mb) [Figure 2.6].

* Les capteurs

Capteur de référence

Le capteur de référence choisi est un Datametrics type Barocell 590A à capacitance variable.

Sa gamme de pression est de 1 bar absolu. L'étalonnage du constructeur donne un écart à la linéarité inférieur à 0,02 % (0,15 mb) corrigeable avec une précision de 0,01 mb. La dérive thermique dans la zone de compensation (280 à 320 K) est inférieure à 0,005 % par degré.

On effectue la lecture du signal de sortie (0-10 V) à l'aide d'un voltmètre (Schlumberger 7060, sensibilité : 10 μ V). Le bruit et les fluctuations du signal délivré par le capteur et intégré par le voltmètre, sont inférieurs à $5 \cdot 10^{-3}$ mb.

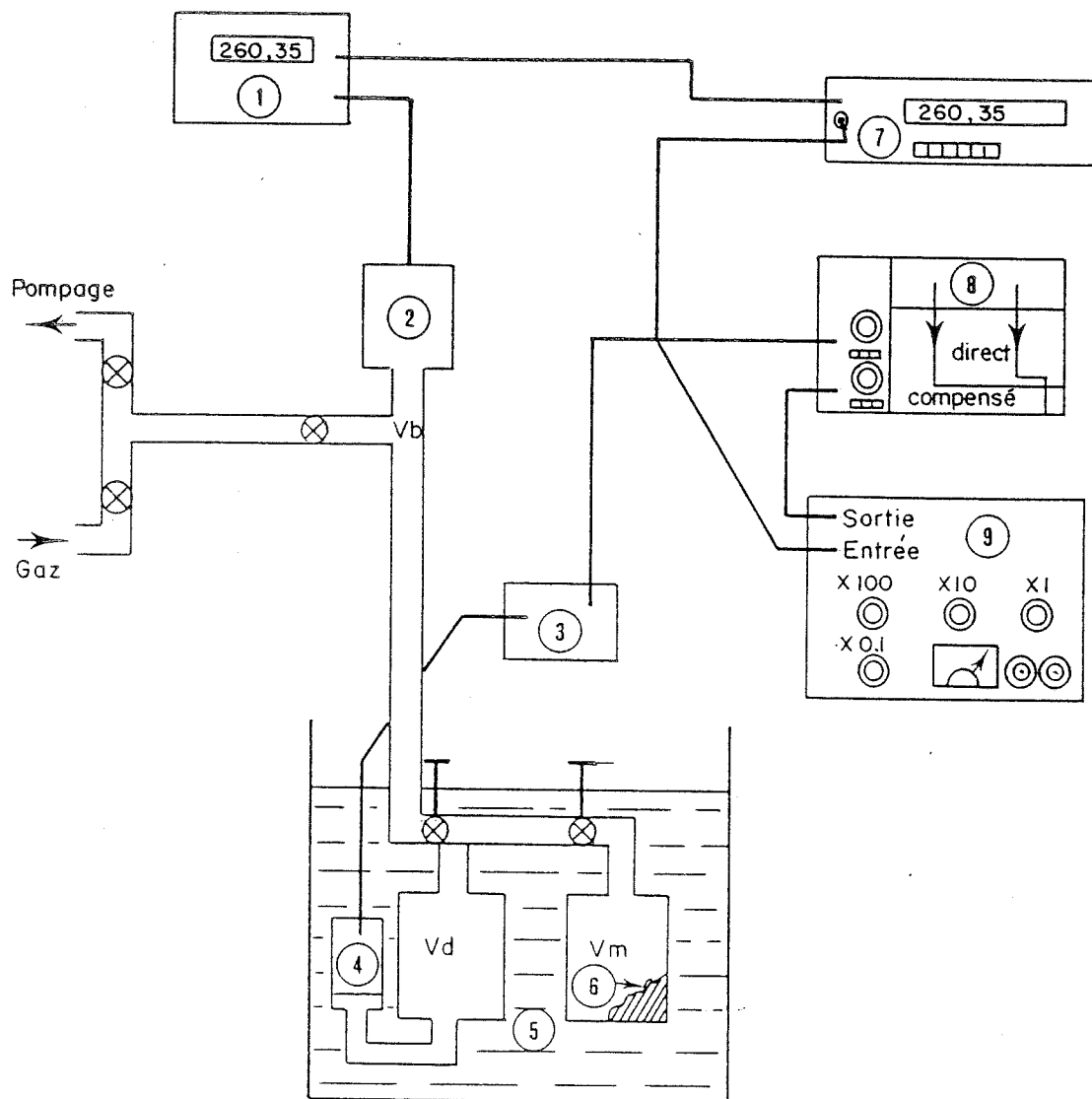
Capteur plongé

Le capteur remplaçant le Teledyne 2215 LT sur le système d'adsorption est un Celesco P1A (0-1 bar) à réluctance variable muni d'un démodulateur (CD 10) placé à température ambiante. Il est opérationnel de 6 K à 380 K avec une linéarité et une hystérésis inférieure à 0,5 %.

La variation de volume due au déplacement de la membrane est de $5 \cdot 10^{-3}$ cm³ à 1 bar et constitue ainsi une correction négligeable.

Ce choix a été fait à cause du très faible bruit de fond que possède ce capteur et son démodulateur ($<5 \cdot 10^{-3}$ mV pour un gain de 1 mV par mb). Sa sortie, réglable de 1 à 10 Volts pleine échelle, permet un enregistrement précis du signal délivré par le capteur grâce à un compensateur de tension (A.O.I.P.) muni d'une pile étalon. Sa gamme de compensation est de 2 Volts à ± 1 μ V.

Dans le but d'améliorer ses caractéristiques et, en particulier, sa sensibilité, on a d'abord cherché à stabiliser le signal délivré par le capteur (dérives, fluctuations).



- | | | | | |
|---|--------------------|------------------------|---|----------------------|
| 1 | démodulateur | } Datametrics
590 A | 6 | échantillon de glace |
| 2 | capteur référence | | 7 | voltmètre (μ V) |
| 3 | démodulateur | } Celesco
P1A | 8 | enregistreur |
| 4 | capteur plongé | | 9 | compensateur 0-2V |
| 5 | bain azote liquide | | | |

Figure 2.6.: Système volumétrique d'adsorption
à 2 capteurs

Le capteur étant très sensible aux variations de température et de pression extérieures (pression hydrostatique des bains en particulier), il a été isolé dans une enveloppe étanche en acier dans laquelle on peut soit faire le vide, soit mettre une pression connue de gaz

Les tests de réponse du capteur montrent une bonne linéarité uniquement pour des pressions de confinement dans l'enveloppe de 0 ou 1 bar, ceci à toutes températures [Figures 2.8 et 2.9].

Les meilleures caractéristiques du capteur ainsi amélioré sont obtenues en effectuant le vide dans l'enveloppe : le bruit électrique et la sensibilité est alors inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ mV à 77 K pour un gain compris entre 1 et 2 mV/mb.

Le pont de mesure différentiel est constitué de 4 éléments répartis entre le capteur et le démodulateur et reliés entre eux par un câble 3 fils. Une fois le démodulateur thermostaté, les variations de résistance du câble (dus aux variations de température de la portion proche du bain $\Delta T \sim 220\text{K}$) ont été réduites par l'utilisation de fils de cuivre de 8 mm^2 de section.

La grande insensibilité aux fluctuations de température et de pression ainsi obtenue réduit la dérive de la mesure à la sortie du démodulateur à moins de $5 \cdot 10^{-3}$ mV sur 10 minutes ($< 10^{-2}$ mV par heure). Malheureusement, l'hystérésis considérable, jusqu'à 1mV, observée lors des variations importantes de pression ainsi que les variations dans la réponse du capteur après un cycle thermique rendent vaines toutes tentatives d'étalonnage absolu de ce capteur à une précision de 0,01 mb !

Par contre, ce capteur possède une grande sensibilité ($5 \cdot 10^{-3}$ mV) et une bonne linéarité pour de faibles variations autour d'une pression donnée (écart inférieur à 0,01 mb pour $\Delta P < 1 \text{ mb}$).

Ceci permet le calcul précis d'une pression à partir de l'étalonnage absolu d'une seconde pression très proche et de la connaissance précise de leur écart.

* Méthodes de mesure

La constatation précédente constitue le principe de la méthode de mesure originale mise au point.

Pour cela le système de mesure précédent a été modifié par l'ajout d'un volume V_B muni du capteur de référence Datametrics. Ce volume, très petit devant celui du système, possède une de ses extrémités à température ambiante, l'autre étant reliée au volume d'introduction par une vanne à la température de la mesure.

Les procédures adoptées pour les mesures de pression sont les suivantes :

. Pour la mesure d'une pression lors de son introduction dans le système, on effectue une lecture directe sur le capteur de référence au moment de l'isolation isobare du système ;

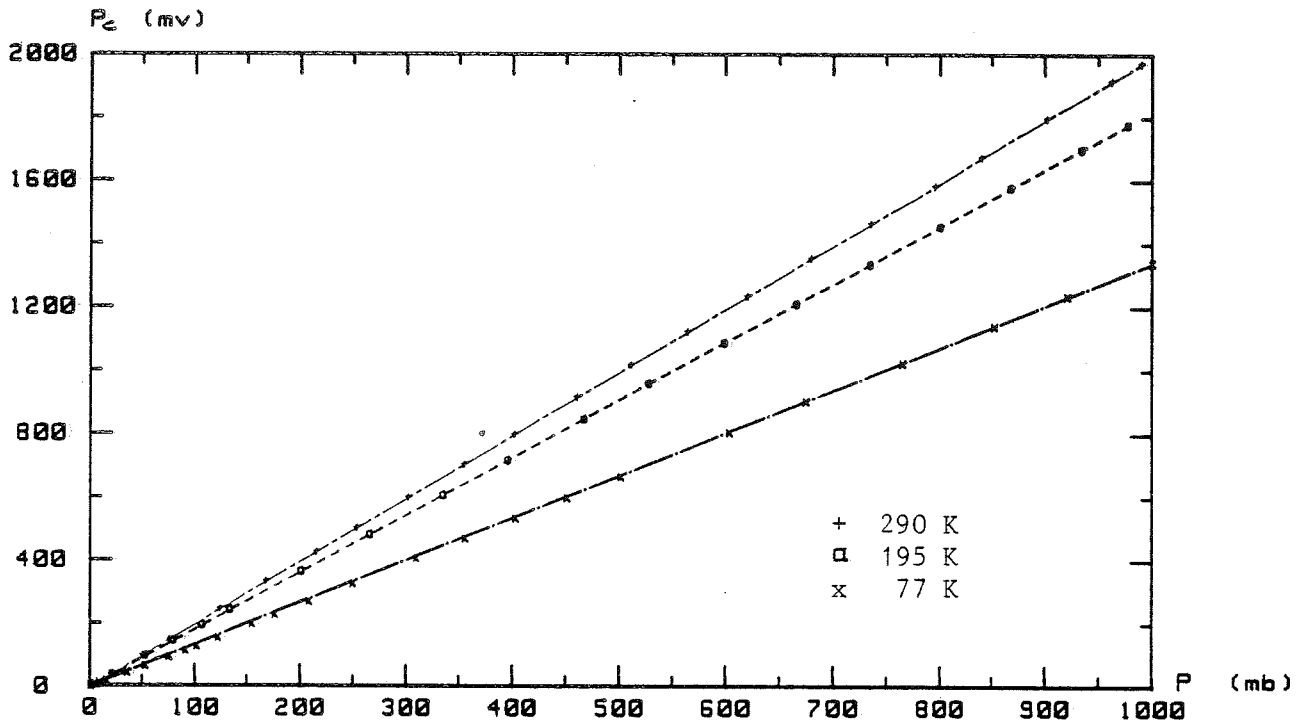


Figure 2.8 : LINEARITE du capteur CELESCO (P1A)
à 77K , 195K et 290K

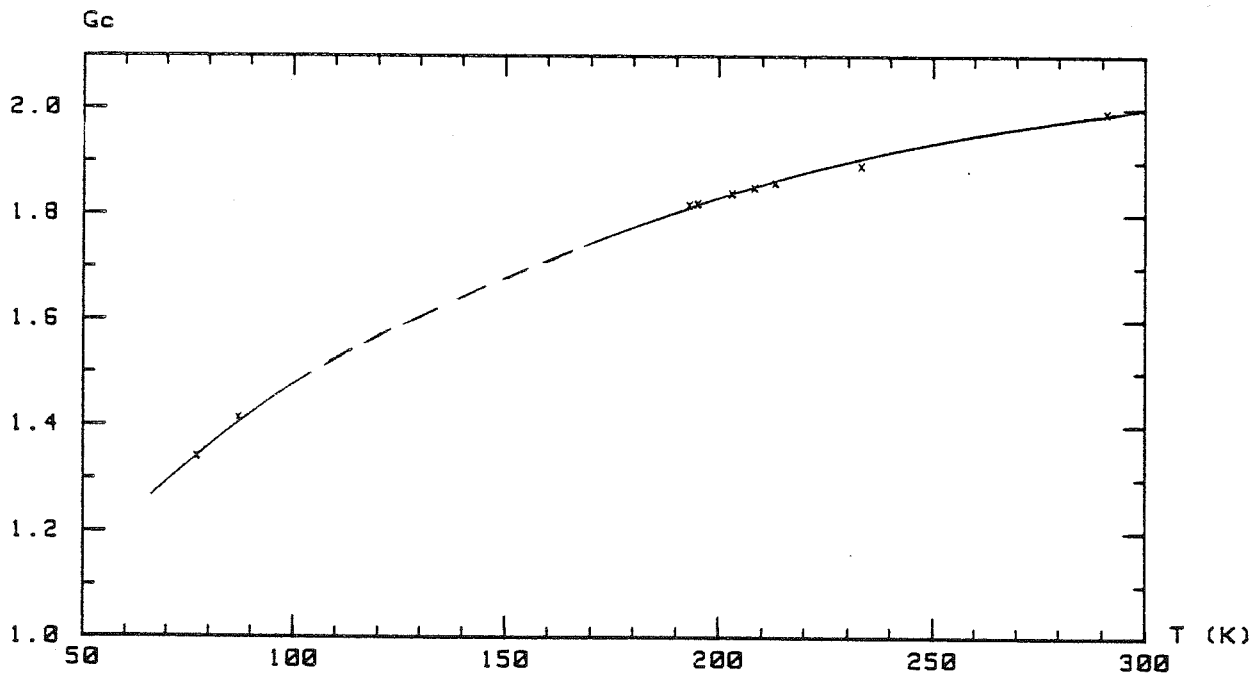


Figure 2.9 : GAIN du CAPTEUR CELESCO (P1A) $G_c=f(T)$

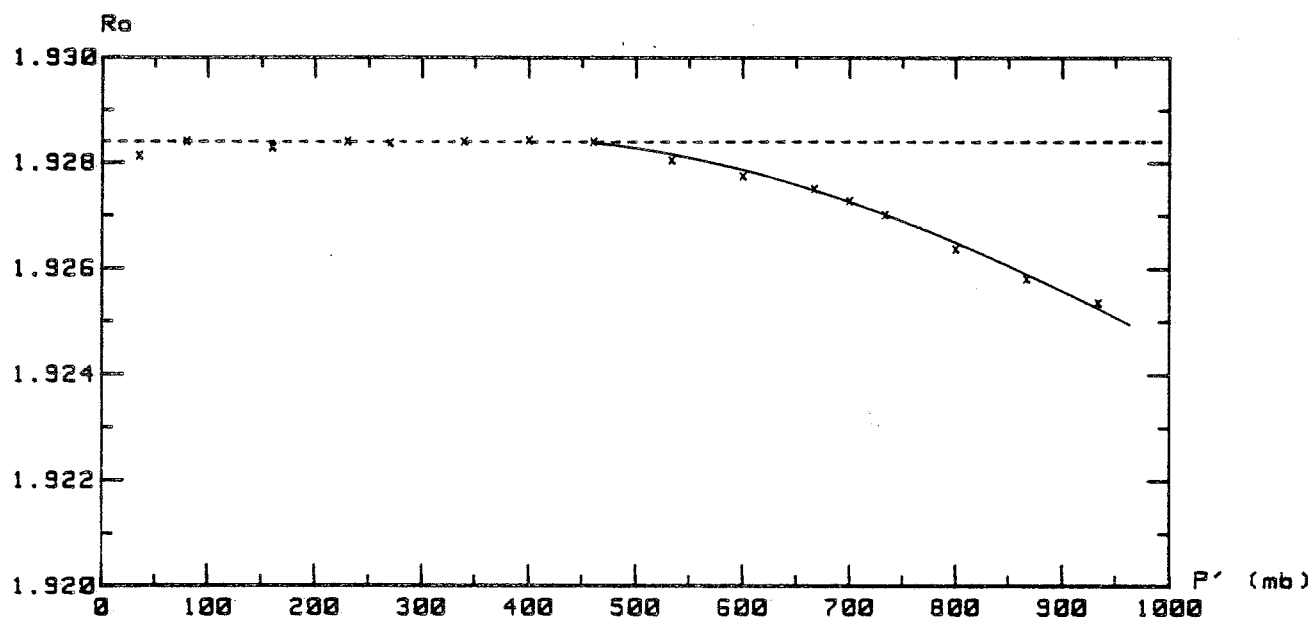


Figure 2.10 : RAPPORT de DETENTE à l'HELIUM $R_o=f(P')$
DATAMETRICS (590A) à Temperature ambiante

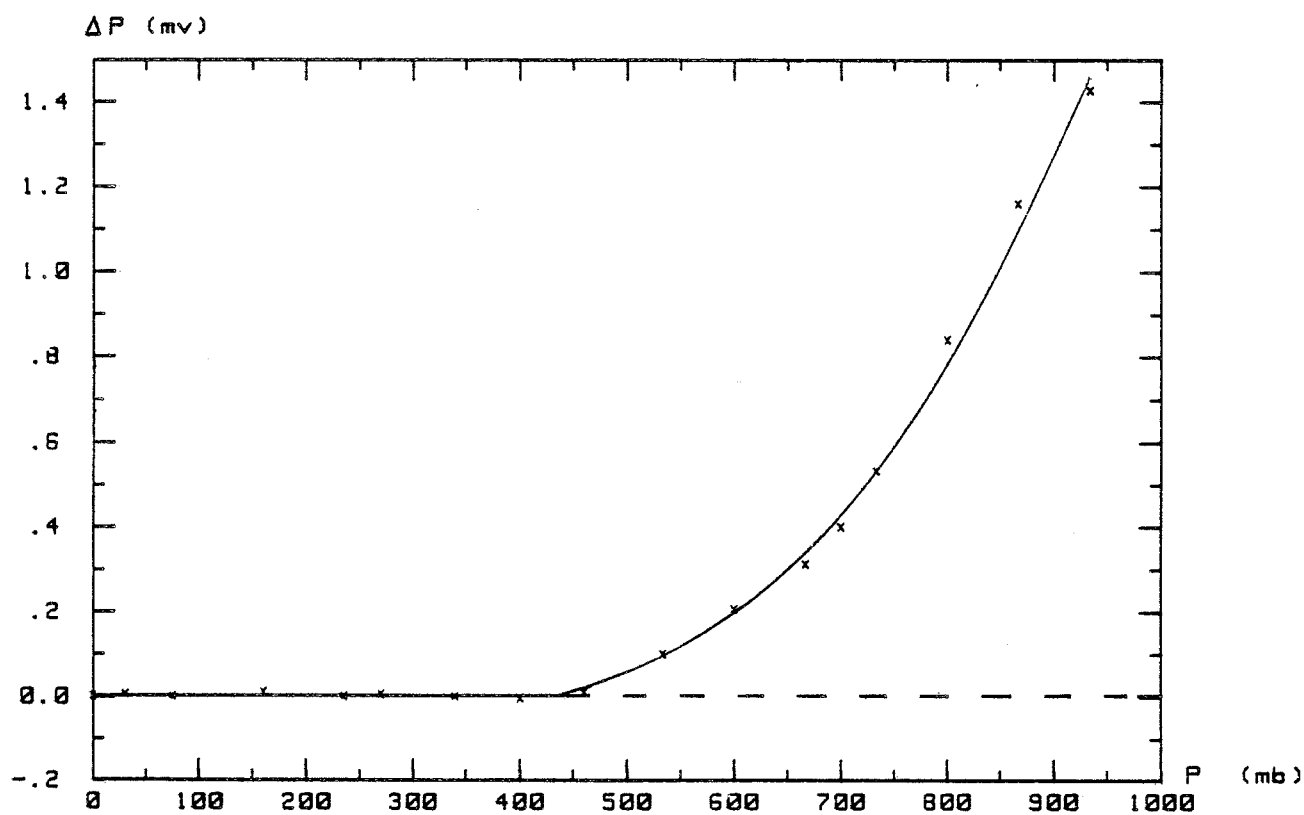


Figure 2.11 : ECART à la LINEARITE capteur de REFERENCE
DATAMETRICS (590A) à Temperature ambiante

- Pour la mesure d'une pression P , stable mais inconnue, dans le système isolé il est d'abord nécessaire de l'évaluer approximativement à l'aide de la valeur délivrée par le capteur plongé (P_c) et de son gain approximatif ($G \sim$) :

$$P \sim = (G \sim) P_c$$

- Cette pression $P \sim$ est ensuite appliquée sur V_B ;

- On effectue alors une "microdétente" entre ces deux volumes (V_B et le système) possédant des pressions voisines.

- Ce nouvel équilibre permet d'étalonner le capteur à une pression très proche de celle que l'on veut mesurer :

$$P_{re} = G P_{ce}$$

où P_{re} et P_{ce} sont respectivement la pression lue avec le capteur de référence et le signal délivré par le capteur plongé.

G est alors le gain "local" à cette pression du capteur Celesco.

- L'écart ΔP entre ces deux pressions se calcule à partir de la variation du signal ΔP_c du capteur

plongé Celesco :

$$\Delta P = G \Delta P_c$$

avec

$$\Delta P = P_{re} - P$$

et

$$\Delta P_c = P_{ce} - P_c$$

- Le calcul précis de ΔP ne nécessite pas une grande précision du rapport d'étalonnage G car cette correction ne s'applique que sur une pression très faible ($< 0,5$ mb en général).

- La pression P à mesurer vaut donc :

$$P = P_{re} - G \Delta P_c \quad [2.2]$$

Cette méthode a été testée à l'aide de la mesure du rapport de détente à blanc à l'Hélium du système d'adsorption. Le rapport de détente en fonction de la pression initiale P' est représenté figure 2.10.

Il est constant jusqu'à 450 mb, puis décroît régulièrement pour les pressions supérieures.

Par contre, l'écart maximal mesuré autour de ces valeurs dépend très peu de la pression et vaut

$$\pm 0,0002 \text{ en moyenne, soit une erreur relative } \frac{\Delta R_o}{R_o} \approx 10^{-4}.$$

La variation de R_o avec la pression n'est donc pas due à la méthode de mesure mais plutôt à un écart à la linéarité du capteur de référence beaucoup plus important que celui annoncé par le constructeur pour les pressions supérieures à 500 mb.

Une courbe d'étalonnage peut être déduite de ces valeurs :

si on note $R_0 = \frac{P'_R}{P''_R}$ le rapport de détente réel du système

et $R = \frac{P'}{P''}$ le rapport mesuré

l'écart $\Delta P' = P'_R - P'$

vaut $\Delta P' = (R_0 - R) P''$

puisque $P''_R = P''$ sur la gamme 0-450 mb ($\Delta P = 0$).

Cette courbe d'étalonnage du capteur de référence Datametrix 590 A permet d'obtenir une linéarité de $\pm 0,02$ mb sur la gamme 0-700 mb [Figure 2.11].

Le calage du gain de ce capteur sur la pression atmosphérique (baromètre à mercure, $\Delta P_{atm} = 0,05$ mb) permet une mesure absolue de la pression à 0,02 % sur toute l'étendue de la gamme du capteur.

Pour le suivi d'une pression, il faudra corriger le gain du capteur grâce à un étalonnage effectué sur au moins une pression (pression initiale ou finale de l'expérience par exemple), la correction de l'écart à la linéarité est plus difficile à faire mais n'excède pas 2 mb à 77 K et est inférieure à 0,5mb aux températures supérieures à 170 K.

Le capteur Celesco P1A n'est pas plus précis que le Teledyne pour le suivi d'une pression sur une gamme importante, mais permet de détecter des évolutions beaucoup plus faibles au voisinage d'un équilibre (0,01 mb sur 1 heure).

2.4 Méthode de mesure des isothermes

2.4.1 Introduction

La procédure habituellement utilisée pour la mesure des isothermes consiste en une détente successive d'incrément de gaz sur l'adsorbant. Cette méthode permet de parcourir progressivement l'ensemble de la courbe isotherme aussi bien dans le sens de l'adsorption que dans celui de la désorption.

Cette procédure possède simplement un inconvénient, celui d'additionner les erreurs à chaque incrément. Cet inconvénient est pratiquement sans importance lorsque l'erreur relative sur la quantité adsorbée est faible ($<0,1\%$), ce qui est généralement le cas pour les fortes adsorptions.

Par contre, lorsque l'on veut obtenir une très bonne précision ($<0,5\%$) et que la quantité adsorbée est faible, il devient nécessaire d'effectuer chaque point indépendamment.

Le choix entre ces deux méthodes sera fait en fonction de l'ordre de grandeur de la quantité adsorbée lors du premier incrément.

Le calcul précis du nombre de moles adsorbées nécessite la connaissance préalable de plusieurs caractéristiques propres au système de mesure et aux gaz utilisés :

- . Les volumes à vide de chaque élément du système : V_d et V_{mo} ;
- . Le rapport de détente du système à vide et avec échantillon : R_o et R_e , permettant le calcul du volume mort accessible au gaz ;
- . Les isothermes à blanc des gaz utilisés permettant une correction éventuelle de leur adsorption sur les parois du système ;
- . Les valeurs précises des coefficients des gaz réels utilisés.

Leurs méthodes de mesure seront, tout d'abord, développées. Une discussion de l'influence de ces valeurs sur la détermination absolue des isothermes d'adsorption sera abordée pour conclure ce paragraphe.

2.4.2 Etalonnage des volumes du système - mesure des rapports de détente

L'étalonnage des volumes d'introduction et des porte-échantillons a été effectué à température ambiante par détentes successives à partir d'un volume étalon déterminé par pesée d'eau :

($V_e = 203,10 \pm 0,02 \text{ cm}^3$).

De ces valeurs, on peut tirer un rapport de détente à blanc "théorique" :

$$R_{o_{th}} = \frac{V_d + V_{mo}}{V_d} \quad [2.3]$$

La mesure du rapport de détente à blanc R_o du volume d'introduction V_d sur le porte-échantillon vide V_{mo} , a été effectuée indépendamment et à deux températures différentes (77 K et 290 K).

$$R_o = \frac{P'}{P''} \quad [2.4]$$

L'Hélium, considéré comme un gaz parfait non adsorbable même à 77 K, a été utilisé pour ces mesures.

1er système (capteur Teledyne 2215 LT)

$$\begin{aligned} \text{Cellule de broyage :} \quad V_d &= 151,7 \pm 0,20 \text{ cm}^3 ; & R_o &= 1,961 \pm 0,002 \\ V_{mo} &= 146,1 \pm 0,40 \text{ cm}^3 ; & R_{o_{th}} &= 1,963 \pm 0,004 \end{aligned}$$

2eme système (capteur Celesco P1 A)

Les valeurs obtenues avec deux porte-échantillons différents sont :

$$\begin{aligned} \text{Cellule de broyage (Inox) :} \quad V_d &= 155,90 \pm 0,05 ; & R_o &= 1,9284 \pm 0,0001 \\ V_{mo} &= 144,75 \pm 0,10 ; & R_{o_{th}} &= 1,9285 \pm 0,0001 \\ \text{Cellule de condensation (Verre) :} \quad V_d &= 152,95 \pm 0,05 ; & R_o &= 1,8574 \pm 0,0001 \\ V_{mo} &= 131,15 \pm 0,10 ; & R_{o_{th}} &= 1,8575 \pm 0,0001 \end{aligned}$$

2.4.3 Mesure de α - isothermes à blanc

* Mesures de α

Pour les gaz réels, nous adopterons une équation d'état simplifiée :

$$PV (1 + \alpha_T P) = n RT \quad [2.5]$$

Avec α_T : facteur de correction pour un gaz réel donné à la température T.

Si on note $P^C = P (1 + \alpha_T P)$, la pression équivalente de gaz parfait, il est nécessaire de connaître avec une précision supérieure à $5 \cdot 10^{-7} \text{ mb}^{-1}$ pour conserver une erreur relative sur P^C inférieure ou égale à 10^{-4} avec le capteur Celesco P1 A. ($\Delta \alpha = 10^{-5} \text{ mb}^{-1}$ suffit avec le capteur Teledyne 2215 LT).

Les données sur α trouvées dans la littérature pour N_2 , Ar et CO_2 divergent fortement :

$$\Delta\alpha \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ mb}^{-1}$$

	N_2		Ar		CO_2		Références
T (K)	77,3	90,1	77,3	90,1	195,2	223,2	
α (10^{-5} mb^{-1})	4,1	2,6	4,6	3,0	1,6	-	Loebenstein (1971)
	-	2,75	-	3,15	-	1,35	Air liquide (1976)

Tableau 2.2 : Facteur de gaz réel (Littérature)

On a donc mesuré plus précisément ce facteur de correction pour N_2 et Ar à 77 K et 87 K ainsi que celui du CO_2 de 190 K à 230 K.

Les différents gaz utilisés proviennent de l'Air liquide et la pureté donnée par le fabricant est supérieure à 99,9999 % pour N_2 (N60), 99,9995 % pour Ar (N55), 99,998 % pour CO_2 (N48) et 99,9995 % pour l'Hélium (N55).

soit $R_0 = \frac{P'_0}{P''_0}$ le rapport de détente à l'Hélium du système

et $R = \frac{P'}{P''}$ le rapport de détente du gaz considéré, à la température T

$$R_0 = \frac{P' (1 + \alpha P')}{P'' (1 + \alpha P'')}$$

d'où
$$R = \frac{R_0 (1 + \alpha P'')}{(1 + \alpha P')} \sim R_0 \left[1 - \alpha (P' - P'') - \frac{\alpha^2 P' P''}{2} + \frac{\alpha^2 P'^2}{2} \right]$$

avec
$$P' \sim R_0 P'' (1 + \alpha P'') (1 - \alpha R_0 P'')$$

on tire
$$R = R_0 \left[1 - \alpha (R_0 - 1) P'' + \underbrace{\alpha^2 (R_0 - 3/2) R_0 P''^2}_{< 5 \cdot 10^{-5}} + O(\alpha^3) \right]$$

d'où $R = R_0 - \alpha R_0 (R_0 - 1) P''$ [2.6]

Si l'on trace R en fonction de la pression de détente P'' [figure 2.12] on doit obtenir une droite d'ordonnée à l'origine R_0 et de pente p .

pente = $\alpha R_0 (R_0 - 1)$ [2.7]

d'où l'on tire $\alpha = \frac{\text{pente}}{R_0 (R_0 - 1)}$ [2.8]

On obtient les valeurs suivantes pour $\alpha(T)$.

	T (K)	77,15	87,1
α (10^{-5} mb^{-1})	N ₂	4,35	3,05
	Ar	5,00	3,50

$\Delta\alpha = 0,05 \cdot 10^{-5} \text{ mb}^{-1}$

Tableau 2.3 : Facteur de correction des gaz réels pour N₂ et Ar

T (K)	193	203	213	233	$\Delta\alpha$
$\alpha \text{ CO}_2$ (10^{-5} mb^{-1})	1,95	1,65	1,40	1,05	$\pm 0,05$

Tableau 2.4 : Facteur de correction des gaz réels du CO₂

Les valeurs obtenues pour N₂ et Ar sont en bon accord avec une extrapolation des données de l'Air liquide (1976) [Figure 2.13a].

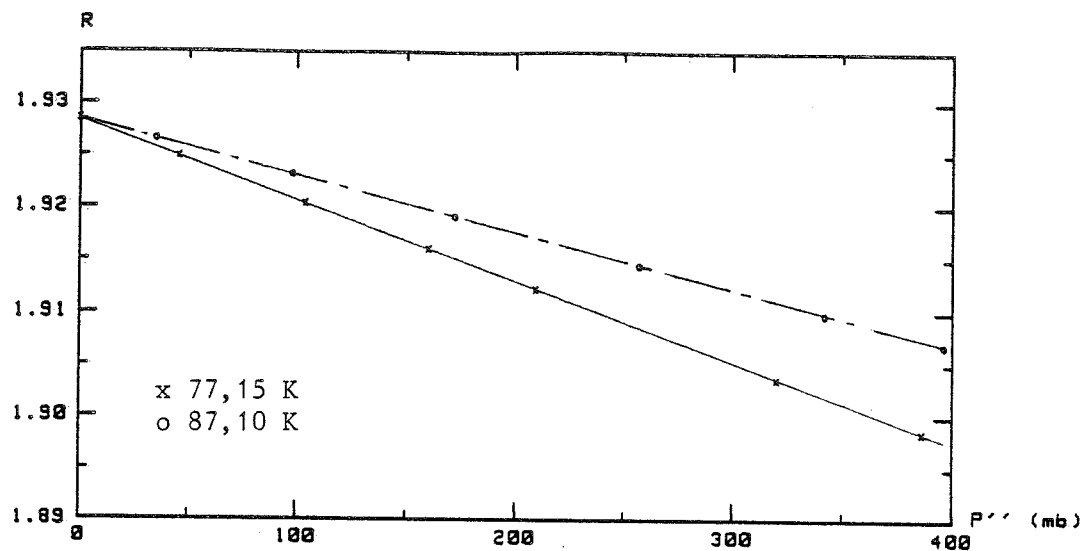


Figure 2.12 a : RAPPORT de DETENTE à BLANC $R=f(P'')$
 N_2 à 77.15K et 87.1K

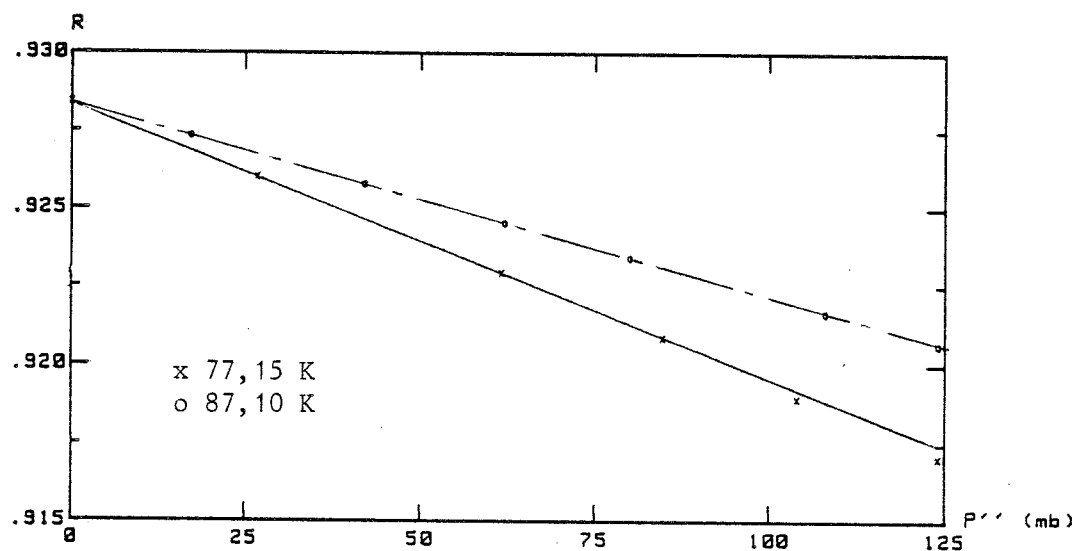


Figure 2.12 b : RAPPORT de DETENTE à BLANC $R=f(P'')$
 Ar à 77.15K et 87.1K

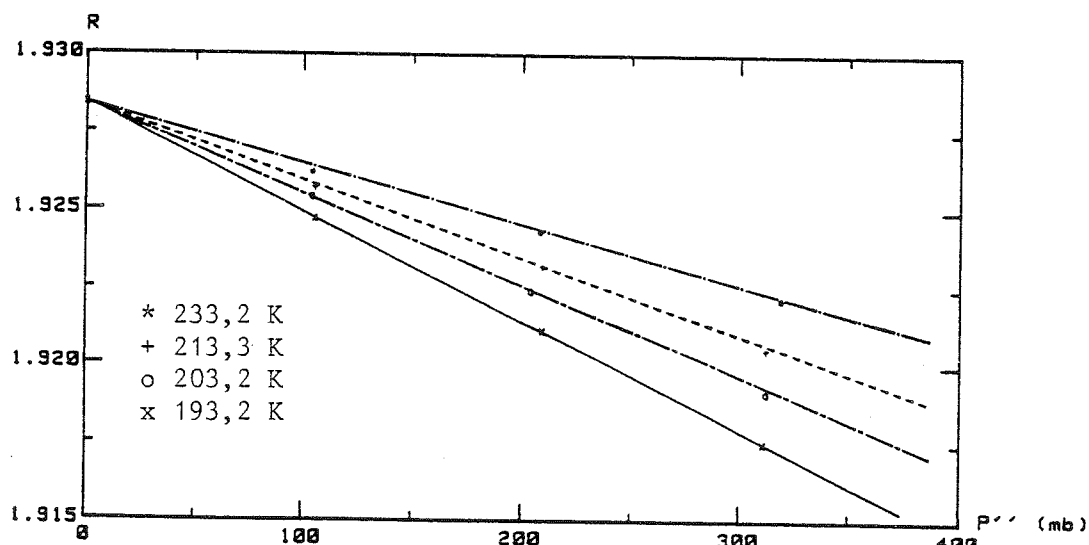


Figure 2.12 c : RAPPORT de DETENTE à BLANC $R=f(P'')$
 CO_2 à 193.2K , 203.2K , 213.3K et 233.2K

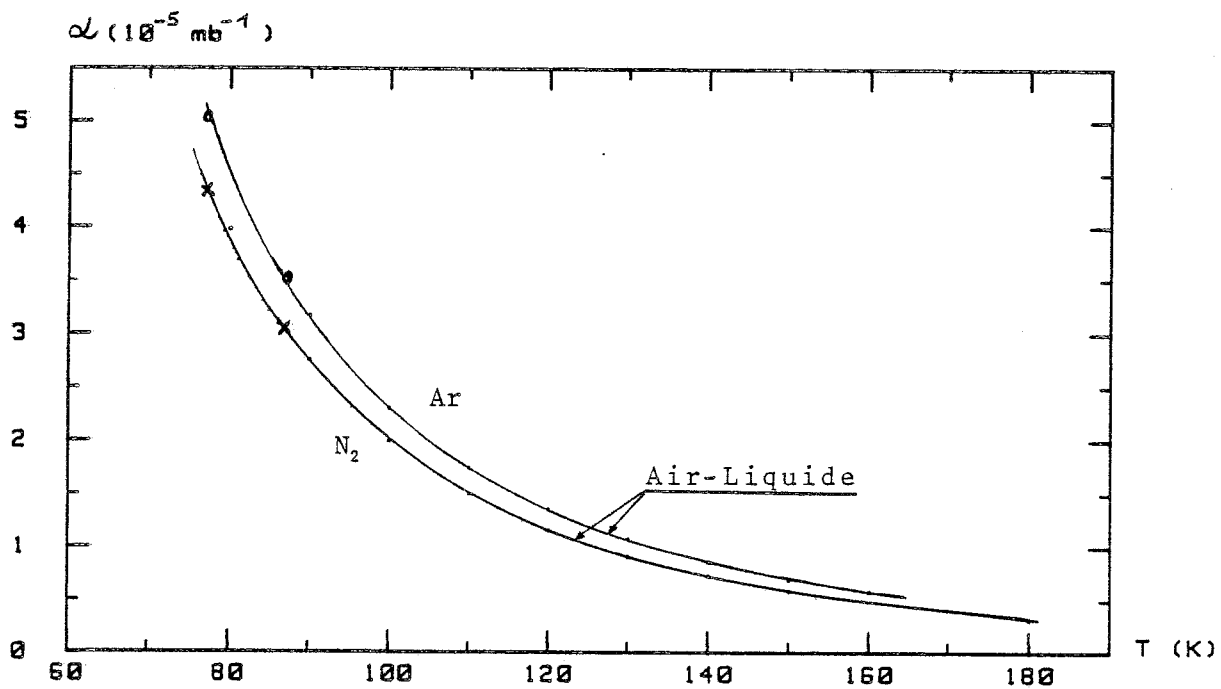


Figure 2.13 a : COEFFICIENT des GAZ REELS $\alpha = f(T)$
 N_2 et Ar : RESULTATS 77 et 87K:(x),ref. 'AIR LIQUIDE':(o)

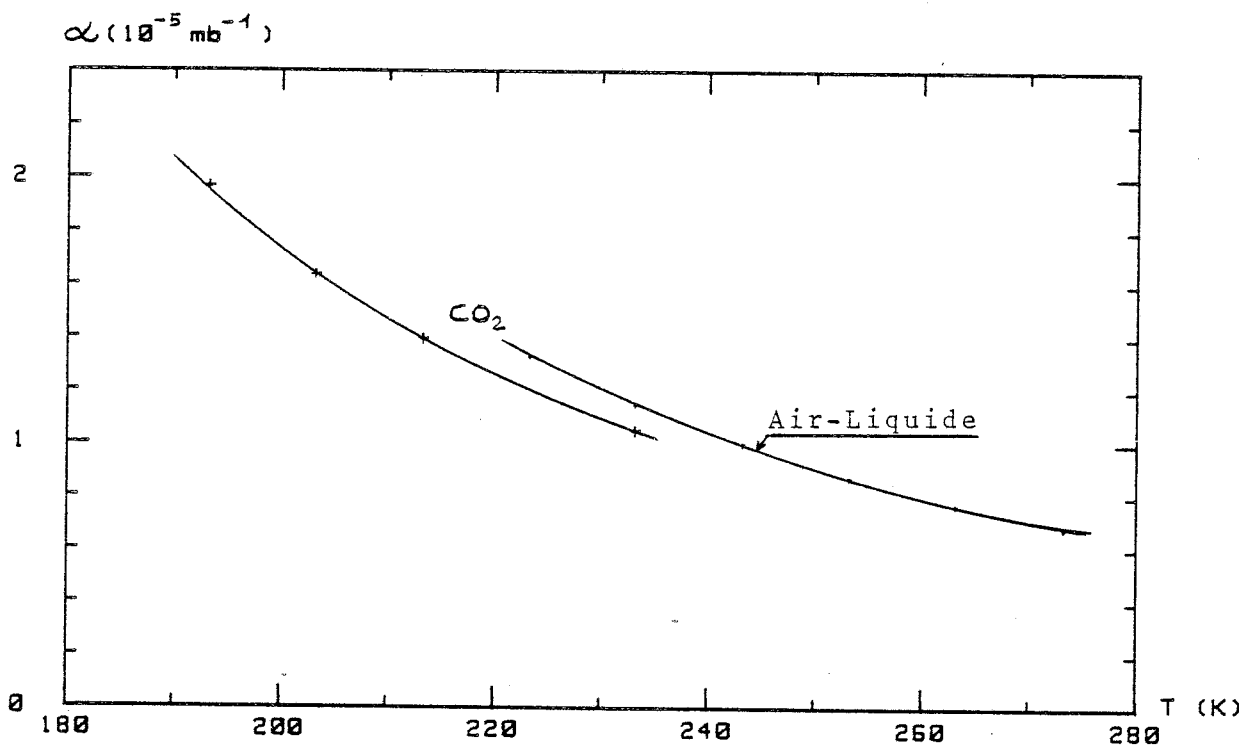


Figure 2.13 b : COEFFICIENT des GAZ REELS $\alpha = f(T)$
 CO_2 : RESULTATS 190K à 235K:(+),ref. 'AIR LIQUIDE':(o)

Par contre, celles du CO_2 sont systématiquement inférieures de 10^{-6} mb^{-1} [Fig. 2.13b]. Cette différence est probablement un artefact dû au bain à alcool utilisé ici ; en effet, une inhomogénéité de température de 0,05 K entre V_d et V_m suffit à expliquer cette différence.

Par la suite on utilisera uniquement les valeurs de α obtenues pour N_2 et Ar.

* Isothermes à blanc

Cette mesure expérimentale de α à l'aide du rapport d'étalonnage permet du même coup de tester l'adsorption éventuelle de gaz sur les parois aux pressions élevées et proches de la pression de condensation P_s .

Aucun écart significatif n'est observé dans le rapport corrigé $R = \frac{P' (1 + \alpha P')}{P'' (1 + \alpha P'')} \quad \text{pour } \text{N}_2 \text{ et Ar}$

et ceci jusqu'à des pressions réduites $X' = \frac{P'}{P_s} < 0,95$

Aucune correction supplémentaire ne sera effectuée.

2.4.4 Etalonnage du volume mort

* Rapport d'étalonnage

L'étalonnage du volume mort entourant l'échantillon est indispensable au calcul du bilan d'adsorption.

Ce volume mort est tiré à partir du rapport de détente expérimental R_e d'un gaz non adsorbable :

$$V_{me} = (R_e - 1) V_d \quad [2.9]$$

A 77 K seul l'Hélium n'est pas suspecté d'adsorption, par contre, son faible rayon atomique (0,93 Å) rend probable une diffusion à travers la maille du réseau hexagonal de la glace (rayon des canaux : 1,20 Å et 1 Å (Haas, 1971)). Cet effet de diffusion peut montrer un volume mort apparent légèrement supérieur au volume mort réellement accessible aux autres gaz.

A chaque fois que cela sera possible, un étalonnage supplémentaire à plus haute température avec d'autres gaz non adsorbables sera effectué (N_2 ou Ar vers 200 K par exemple).

La comparaison de ces différents résultats permettra de déterminer le volume mort réel ainsi que les corrections à apporter au volume mort tiré du rapport d'étalonnage à l'Hélium.

* Porosité fermée

La comparaison de ce volume mort réel avec celui du système vide fournit un moyen de détecter la présence de pores fermés au sein de l'échantillon et d'en suivre l'évolution.

Système sans échantillon :

$$V_{mo} = (R_o - 1) V_d$$

Volume mort théorique sans pores :

$$V_{me_{th}} = V_{mo} - \frac{W_e}{\rho_e} \quad [2.10]$$

avec W_e : masse de l'échantillon

ρ_e : masse volumique de l'échantillon

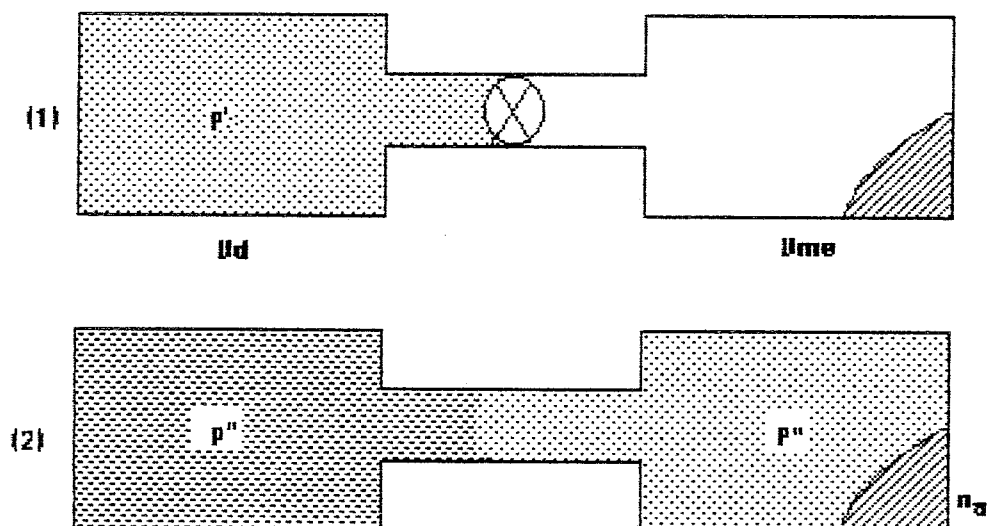
d'où un volume de pores fermés donné par :

$$V_p = V_{me_{th}} - V_{me} = (R_o - R_e) V_d - \frac{W_e}{\rho_e} \quad [2.11]$$

2.4.5 Méthode par détentes indépendantes

Dans cette méthode chaque point de l'isotherme est effectué indépendamment, ce qui veut dire qu'après chaque mesure le gaz adsorbé est entièrement éliminé du système par pompage, jusqu'à un vide de 10^{-6} torr. Cette méthode ne peut pas être utilisée pour la désorption, celle-ci nécessitant une seconde détente. Elle sera donc décrite plus loin.

Le système volumétrique d'adsorption peut être schématisé comme ci-dessous.



Une fois le vide effectué on introduit une pression P' sur V_d et on détend sur V_{me} ; la nouvelle pression P'' est reliée aux conditions initiales par le bilan molaire :

$$\frac{P' (1 + \alpha P') V_d}{RT_a} = \frac{P'' (1 + \alpha P'') (V_d + V_{me})}{RT_a} + n_a \quad [2.12]$$

n_a étant le nombre de moles de gaz disparu de la phase gazeuse par adsorption.

En convertissant ce nombre de moles en un volume équivalent à température et pression normale (TPN)

$$T_N = 273,15 \text{ K} \quad P_N = 1013,25 \text{ mb}$$

$$\text{Avec} \quad n_a = \frac{P_N}{RT_N} V_a \quad (\text{mb, cm}^3, \text{K}) \quad [2.13]$$

$$\text{On tire} \quad V_a = \frac{T_N}{P_N T_a} [P'^C V_d - P''^C (V_d + V_{me})]$$

$$\text{Soit} \quad V_a = \frac{T_N}{P_N T_a} V_d [P'^C - Re P''^C] \quad [2.14]$$

$$\text{Avec} \quad Re = \frac{V_d + V_{me}}{V_d}$$

On peut ramener cette quantité totale à une quantité par unité de masse d'échantillon (v_a).

$$v_a = \frac{V_a}{W_e} = A [P'^C - Re P''^C] \quad (\text{cm}^3 \text{ TPN/g}) \quad [2.15]$$

$$\text{Avec} \quad A = \frac{273,15}{1013,25 W_e} \frac{V_d}{T_a} \quad (\text{cm}^3 \text{ mb}^{-1} \text{ g}^{-1}) \quad [2.16]$$

$$\text{Et} \quad P^C = P (1 + \alpha P)$$

* Incertitudes sur V_a

Pour un système et un échantillon donné, c'est-à-dire, pour V_d , W_e et Re constants et fixés durant la mesure de l'isotherme, on a une incertitude ΔV_a sur le volume adsorbé.

$$\Delta V_a = \frac{T_N}{P_N} \frac{V_d}{T_a} (1 + Re) \Delta P \quad [2.17]$$

Soit pour notre système avec $V_d \sim 160 \text{ cm}^3$; $Re \sim 1,8$; $\Delta P \sim 10^{-2} \text{ mb}$

$$\Delta V_a (P) \sim 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ TPN à } 77 \text{ K}$$

Une variation de température ΔT durant la mesure d'une isotherme donnera une variation de la quantité adsorbée :

$$\frac{\Delta V_a}{V_a} < 5 \% \text{ par degré K}$$

Cette valeur moyenne est tirée de mesures à deux températures proches : 77 K et 87 K (cf. IV. 2.1.2).
Soit pour un ΔT maxi de 0,1 K :

$$\frac{\Delta V_a (T)}{V_a} < 0,5 \%$$

Cette incertitude supplémentaire est très faible et ne sera pas corrigée.

Néanmoins, on notera régulièrement les variations de pression atmosphérique (cause des variations de température des bains de gaz liquéfiés) lors des mesures nécessitant une grande précision.

2.4.6 Méthode par détente successives

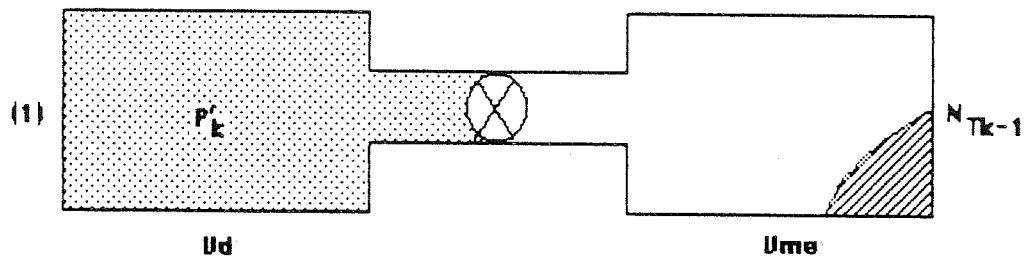
Avec cette méthode la courbe isotherme est parcourue à l'aide de la détente d'incrément successifs de gaz sur l'adsorbant.

Cette méthode permet aussi l'étude de la désorption par retrait successif de quantités connues de gaz. Entre chaque isotherme il est nécessaire d'effectuer un pompage poussé du système (10^{-6} torr) afin d'éliminer le gaz résiduel.

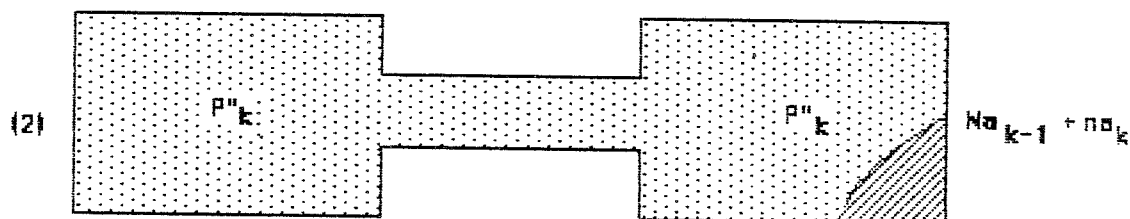
* Adsorption

Les différentes étapes pour chaque incrément se décomposent comme suit :

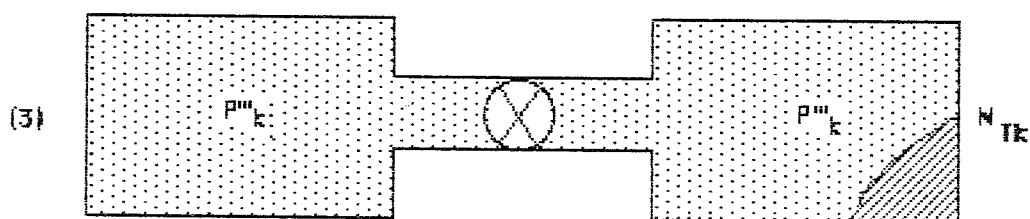
. on introduit une pression P'_k sur V_d , V_{me} étant isolée.



. on détend cette pression sur le porte-échantillon ; il s'établit alors une pression P''_k et une quantité supplémentaire de gaz, na_k , passe en phase adsorbée.



. on isole le porte-échantillon, la fermeture de la vanne occasionnant une légère variation de pression : soit P'''_k la nouvelle pression.



N_{Tk} : nombre total de moles, gazeuses + adsorbées, restant dans le porte-échantillon fermé après le $k^{\text{ième}}$ incrément.

. on effectue la mesure de P''_k et P'''_k , à l'aide de la méthode à deux capteurs précédemment décrite, avant la mise sous vide de V_d et l'introduction d'un nouvel incrément P'_{k+1}

Le nombre total de moles Na_k adsorbées au $k^{\text{ième}}$ incrément vaut donc :

$$Na_k = \underbrace{N_{T,k-1} + \frac{P'_k{}^c V_d}{RT_a}}_{\text{Présent avant détente :}} - \underbrace{\frac{P''_k{}^c (V_d + V_{me})}{RT_a}}_{\text{Restant en phase gazeuse}} \quad [2.18]$$

V_{me} + V_d

Avec

$$N_{T,k-1} = \underbrace{Na_{k-1} + \frac{P''_{k-1}{}^c (V_d + V_{me})}{RT_a}}_{\text{Présent après détente :}} - \underbrace{\frac{(P''_{k-1}{}^c V_d)}{RT_a}}_{\text{Pompé sur } V_d} \quad [2.19]$$

adsorbé + phase gazeuse

Et avec $P_k^c = P_k (1 + \alpha P_k)$. (Dans la suite, ce terme sera implicite dans P_k)

d'où on tire le nombre de moles supplémentaires adsorbées lors du $k^{\text{ième}}$ incrément :

$$na_k = Na_k - Na_{k-1} = (P'_k - P''_{k-1}{}^c) \frac{V_d}{RT_a} - (P''_k - P''_{k-1}{}^c) \frac{(V_d + V_{me})}{RT_a} \quad [2.20]$$

en sommant :

$$Na_n = \sum_{k=1}^n na_k = \frac{V_d}{RT_a} \left[\sum_{k=1}^n (P'_k - P''_{k-1}{}^c) - Re \sum_{k=1}^n (P''_k - P''_{k-1}{}^c) \right]$$

d'où le nombre total de moles adsorbées après n incréments :

$$Na_n = \frac{V_d}{RT_a} \left[\sum_{k=1}^n P'_k - \sum_{k=1}^{n-1} P''_k - Re P''_n \right] \quad [2.21]$$

en transformant en volume TPN équivalent adsorbé au $n^{\text{ième}}$ incrément :

$$Va_n = \frac{T_N}{P_N T_a} V_d \left[\sum_{k=1}^n P'_k - \sum_{k=1}^{n-1} P''_k - Re P''_n \right] \quad (\text{cm}^3 \text{ TPN}) \quad [2.22]$$

Où :

$$v_{a_n} = \frac{V_{a_n}}{W_e} = A \left[\sum_1^n P'_k - \sum_1^{n-1} P''_k - Re P''_n \right] \quad (\text{cm}^3 \text{ TPN/g}) \quad [2.23]$$

* Désorption

Pour effectuer la mesure d'une isotherme à la désorption, il suffit d'introduire sur V_d des pressions P'_k inférieures aux pressions P''_{k-1} extraites ; le bilan se faisant à la suite de l'isotherme d'adsorption correspondante.

Au $n^{\text{ième}}$ incrément l'incertitude sur V_a due à ΔP vaut :

$$\Delta V_{a_n} = \frac{T_N}{P_N} \frac{V_d}{T_a} (2n - 1 + Re) \Delta P \quad [2.24]$$

Soit $\Delta V_{a_n} \sim 10^{-2} . n \quad \text{cm}^3 \text{ TPN}$ pour le second système de mesure.

Une isotherme complète (adsorption + desorption) nécessite environ une trentaine d'incrément, ce qui donne une erreur maximale sur le dernier point : $\Delta V_{a_n} \sim 0,3 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$

2.4.7 Choix de la méthode

Le choix entre les méthodes par détentes indépendantes ou successives, doit se faire en fonction de la précision relative des isothermes que l'on veut obtenir :

$$\frac{\Delta V_a}{V_a} = \frac{n 10^{-2}}{V_a} \quad \text{avec } n = 1 \text{ pour les détentes indépendantes, et } V_a \text{ en cm}^3$$

La limite que l'on s'est fixée pour nos mesures se situe aux alentours de $20 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$ pour les volumes adsorbés. Au-dessous de cette valeur on utilisera toujours les détentes indépendantes, au-dessus de $50 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$ les détentes successives seront préférées ($\Delta V_a < 0,5 \%$).

Ce problème de choix dépend aussi du temps nécessaire au pompage du gaz adsorbé : une forte adsorption nécessite un temps de pompage plus long (jusqu'à une dizaine d'heures), ce qui va dans le sens d'une optimisation de la précision et de la durée de la mesure.

2.4.8 Valeur relative des isothermes

Pour la mesure d'une isotherme, l'erreur sur la détermination des pressions et températures joue de façon indépendante sur chaque valeur de volume de gaz adsorbé. L'ensemble de ces valeurs et leurs incertitudes constituent l'isotherme relative si l'on fixe arbitrairement les autres paramètres (V_d , T_a , Re , α) liés au système de mesure, à l'échantillon et au gaz utilisé.

Ces paramètres restent constants durant l'ensemble des expériences effectuées sur un échantillon et avec un système de mesure donnés ; par contre, le rapport de détente Re peut varier avec l'évolution de l'échantillon.

* Volume V_d et température

En considérant le détail du calcul de chaque isotherme :

$$V_a = \frac{T_N}{P_N} \frac{V_d}{T_a} [P'(1 + \alpha P') - Re P''(1 + \alpha P'')] \quad [2.25]$$

on note que l'erreur sur la détermination du volume d'introduction V_d et de la température d'adsorption T_a n'influe que sur la valeur absolue de l'ensemble des isothermes.

Si V_{dR} , T_{aR} et V_{aR} sont les valeurs réelles des paramètres, l'isotherme réelle V_{aR} se déduit de l'isotherme V_a calculée avec les paramètres arbitraires par :

$$V_{aR} = K V_a \quad \text{avec} \quad K = \frac{V_{dR}}{V_d} \frac{T_a}{T_{aR}}$$

comme $\frac{\Delta V_d}{V_d} < 0,05 \%$ et $\frac{\Delta T_a}{T_a} < 0,05 \%$ l'erreur sur la détermination de ces paramètres n'a qu'une influence négligeable ($< 0,1 \%$) sur la valeur absolue des isothermes.

* Facteur α

Pour le facteur de correction α de l'équation d'état des gaz réels, un écart $\Delta\alpha$ entre la valeur réelle et la valeur utilisée provoque une différence ΔV_a dépendant des pressions P' et P'' .

$$\Delta V_a(\alpha) = A(P'^2 - Re P''^2) \Delta\alpha > 0 \quad [2.26]$$

avec $\Delta\alpha = 510^{-7} \text{ mb}^{-1}$

Pour les très fortes adsorption : $P' \gg P''$ et $V_a \sim AP'$

d'où $\Delta V_a \sim P' \Delta\alpha < 0,05 \% \quad (P' < 1 \text{ bar}) \quad [2.27]$

Pour les très faibles adsorptions avec notre système ($Re \sim 1,8 \pm 0,1$)

$$P' \sim Re P''$$

d'où $\Delta V_a \sim A Re (Re - 1) P''^2 \Delta\alpha \quad [2.28]$

Soit $\Delta V_a(\alpha) \sim 410^{-7} P''^2 \quad (\text{cm}^3 \text{ TPN})$

La précision de mesure de notre système étant de $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ TPN}$ pour V_a , un écart par rapport à la valeur réelle de α ne sera sensible que pour des pressions $P'' > 150 \text{ mb}$ et provoquera un écart maximum sur V_a de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$ à $P'' = 500 \text{ mb}$.

* Rapport de détente Re

Pour une isotherme donnée, un écart ΔRe entre le rapport de détente réel Re_r et le rapport utilisé provoque une variation :

$$\Delta V_a(Re) \sim -A \cdot \Delta Re \cdot P'' \quad [2.29]$$

Avec $\Delta Re = Re_r - Re$

ce qui correspond à un changement de la ligne de base de l'isotherme vers une pente de valeur $-A \Delta Re$

Cette variation influe fortement sur la forme et la valeur des isothermes lorsque les quantités adsorbées sont très faibles ; il sera donc nécessaire de déterminer précisément les volumes effectivement accessibles à chaque gaz utilisé (Cf. 2.4.4).

2.4.9 Programme de saisie de données et de calculs des isothermes d'adsorption

Ce programme effectue la saisie des données concernant :

1°) l'échantillon étudié

- . date, mode, température, durée et conditions de fabrication
- . masse de l'échantillon : W_e
- . caractéristiques du système : V_d , V_{mo}

2°) l'expérience

- . date, température, durée et conditions de recuit
- . gaz, température et rapport d'étalonnage mesuré
- . gaz et température d'adsorption
- . pressions P'_k , P''_k et P'''_k

A partir de ces données, il calcule :

- . le rapport de détente théorique $V_{me\ th}$
- . le facteur $A = \frac{T_N}{RT_a} V_d$
- . le volume adsorbé V_a , la pression réduite X et la transformée B.E.T. Y pour chaque point expérimental.
- . la pente et l'intersection de la droite B.E.T. par une méthode d'ajustement.
- . le volume de la monocouche V_o et la chaleur nette d'adsorption ΔQ .
- . le recouvrement Θ à partir de V_o .

2.5 Méthodes de mesure et d'enregistrement des cinétiques

2.5.1 Introduction

Les principales mesures effectuées sur la formation et la décomposition des clathrates hydrates sont des mesures de pressions d'équilibre, des calculs de bilans de gaz absorbé et des enregistrements de cinétiques d'absorption ou de désorption de gaz avec calcul des vitesses correspondantes.

2.5.2 Calcul du bilan de gaz absorbé

Ce calcul est en tous points identique à celui de l'adsorption par détentes successives car l'on procède également par ajout successifs d'incréments de gaz. Pour effectuer des mesures précises, il est indispensable d'opérer sur des pressions relativement stables ($\Delta P < 0,1$ mb/mn).

2.5.3 Enregistrement des cinétiques

Le suivi des cinétiques avec notre système volumétrique consiste en l'enregistrement des variations de pressions en fonction du temps.

Pour obtenir la meilleure précision, on a utilisé le compensateur de tension entre la sortie du capteur Celesco P1A et l'enregistreur, ce qui permet un enregistrement fractionné de la cinétique à la précision désirée ; les décalages de la tension de référence de cet enregistrement différentiel sont effectués à l'aide du compensateur 0 -2V.

Un enregistrement direct "Plaine échelle" est toujours effectué en parallèle.

Pour convertir le signal enregistré (mv) en pressions réelles (mb), il suffit d'appliquer un changement d'échelle proportionnel au gain du capteur à la température de la mesure.

Ce gain est calculé lors des différentes mesures statiques (Pressions d'introduction et d'équilibre).

Aux températures utilisées ici ($T > 190$ K) la non linéarité du capteur est faible ($< 0,1$ %) et n'apporte qu'une erreur négligeable.

On peut estimer que l'erreur maximale sur l'enregistrement de ces cinétiques $P = f(t)$ est inférieure à 0,5 mb.

2.5.4 Calcul de la pression initiale P_i

L'introduction du gaz sur l'échantillon s'effectue par détente comme pour l'adsorption ; la pression initiale P_i est alors calculée grâce au rapport de détente :

$$P_i (1 + P_i) = \frac{P' (1 + P')}{Re} \quad [2.30]$$

Le capteur étant limité à 1 bar, l'introduction sur l'échantillon de pressions supérieures à 1000 mb nécessite un second ajout. Re

Pour les pressions plus élevées, l'introduction directe du gaz dans le porte-échantillon est nécessaire. La lecture de P_i se fera alors juste avant l'isolation du système ($V_d + V_m$).

2.5.5 Calcul des quantités absorbées

En première approximation, la formation des clathrates se fait à volume constant ce qui permet de convertir les variations de pression en nombre de moles absorbées (ou désorbées).

$$\eta_A = \frac{(P_i^C - P^C) (V_d + V_m)}{R T_c} = \frac{\Delta P \text{ Re } V_d}{R T_c} \quad [2.31]$$

où P_i^C : pression initiale (corrigée de la non idéalité)

$V_d + V_m$: volume mort total

T_c : température de formation des clathrates

lorsque plusieurs ajouts de gaz sont effectués successivement, on utilise la formule [2.21] où P_n est la pression correspondant à l'instant de la mesure.

Dans la suite cette pression sera simplement notée P et les pressions finales P_k seront notées P_{fk} (ces pressions ne sont pas nécessairement des pressions d'équilibre).

En outre, la pression initiale mesurée, ou calculée (eq. [2.30]), après détente du gaz sur l'échantillon sera toujours notée : P_i .

La variation du volume mort, due à la différence de densité entre la glace et le clathrate étant très faible pour notre système (< 0,2 %), aucune correction ne sera effectuée.

2.5.6 Calcul des vitesses d'adsorption

Pour le calcul de la vitesse dP/dt , on a tout d'abord, effectué un lissage des données de pression en fonction du temps, par une méthode Spline ajustement d'ordre 2.

Cette méthode consiste à ajuster un polynôme du 2e degré entre chaque point de mesure, les dérivées et dérivées secondes étant continues. Il est donc aisé d'en tirer, ensuite les dérivées. [Benoit (1986)]. Pour chaque cinétique on a choisi le paramètre d'ajustement correspondant à la courbe la plus lisse passant à l'intérieur des barres d'incertitudes.

Les valeurs de la vitesse d'absorption dn_A/dt s'obtiennent alors grâce à la formule [2.31.].

11.3 LES RECUITS

3.1. L'équilibre thermique de l'échantillon

Afin de permettre des mesures précises des cinétiques d'évolution de la surface de la glace à différentes températures, on a mis au point des méthodes de recuit des échantillons.

Ces recuits consistent simplement à maintenir l'échantillon à une température T_R supérieure à celle de la mesure T_a (77 K en général) pendant une durée déterminée t_R puis à le replonger à T_a afin de figer son évolution et de pouvoir mesurer ses nouvelles caractéristiques.

L'équilibre thermique rapide de l'échantillon constitue le principal problème ; il conditionne la précision de la température et du temps de recuit.

Compte tenu déjà de la mauvaise conductibilité de la glace monocristalline ($k = 0,02 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 273 K et $0,07 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 77 K) et de la structure très divisée des poudres étudiées, l'équilibre thermique sous vide et à basse température de tels échantillons nécessitera plusieurs heures.

A titre d'exemple, la conductibilité d'une neige de densité $\rho = 0,42$ vaut $0,5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 273 K [Weller et al. (1971)].

A plus haute température ($> 230 \text{ K}$) la pression saturante de la vapeur d'eau (0,13 mb à 233 K, 6 mb à 273 K), accélère les échanges par diffusion thermo-moléculaire dans le sens du gradient thermique (évaporation - condensation).

Pour obtenir un équilibre thermique plus rapide, il est donc nécessaire de recourir à un gaz échangeur non condensable à 77 K sous une pression suffisante.

L'Argon et l'Azote constituent deux possibilités ($P_s = 261$ et 1000 mb à 77 K respectivement), l'Hélium a été écarté à cause de sa diffusion probable dans le réseau de la glace.

Des tests d'équilibres thermiques ont montré que 100 mb d'Argon (mesurés à 77 K) permettaient de ramener la durée nécessaire à l'équilibre thermique complet du système de quelques dizaines d'heures à quelques minutes seulement [Schmitt 1983].

Tableau 2.5 : Temps d'équilibre thermique du gaz

	$P_{\text{Argon}} = 100 \text{ mb à } 77 \text{ K}$				sous vide		
$T_a \text{ (K)}$	190	205	235	270	255	270	
$T_{N_2} \rightarrow T_R$	20mn	15	7	5	>30 H	>15 H	
$T_R \rightarrow T_{N_2}$	6mn	6	5	5	?	?	
$P_{Rr} \text{ mb}$	250	265	290	350	1,5 mb	4mb	$P_s(H_2O)$

Cependant, l'évolution que l'on veut mesurer concerne un phénomène de surface ; on peut donc estimer que l'équilibre thermique de la surface des poudres est atteint pratiquement en même temps que celui du gaz échangeur.

Si, en plus, l'échantillon est mis directement en contact avec un gaz préalablement porté à la température de recuit T_P , on peut ramener le temps d'équilibre de la surface à moins d'une minute.

Quant à la trempe à l'azote liquide en fin de recuit, elle nécessite à peine une minute pour ramener la température du gaz à 77 K ; on estimera alors que la fin du recuit correspond au début du refroidissement du gaz échangeur.

La présence d'un gaz lors de la trempe de l'échantillon a un second intérêt : il limite fortement l'évaporation et la recondensation de la vapeur d'eau sur les parois du porte-échantillon.

3.2 Méthode de recuit

A partir des considérations précédentes, on a mis au point une méthode de recuit qui sera utilisée dans la plupart des expériences d'évolution de surface.

Le système étant à la température de la mesure, on effectue un vide poussé (10^{-6} torr) sur le porte-échantillon V_m avant d'introduire le gaz échangeur (N_2 ou Ar) sur le volume de détente V_d avec une pression P' .

On plonge alors le système dans le bain à la température de recuit T_R et on attend quelques minutes l'équilibre thermique du gaz dans V_d ; l'échantillon maintenu sous vide restant à sa température initiale durant ce laps de temps.

La détente du gaz sur l'échantillon met alors la surface de la poudre de glace rapidement en équilibre thermique. Le recuit s'effectue ensuite en présence du gaz à une pression d'équilibre P''_R .

Pour stopper le recuit, il suffit de replonger le système à l'azote liquide.

La durée de chaque recuit Δt_{RK} est comptée de la détente du gaz sur l'échantillon (t_{Ri}) à la trempe du système à la température de mesure : 77 K (t_{Rf}) ; la durée totale (t_{RT}) étant la somme des recuits successifs :

$$t_{RT} = \sum_1^n \Delta t_{RK} \quad \text{avec} \quad \Delta t_{RK} = (t_{Rf} - t_{Ri})_k \quad [2.32]$$

L'incertitude sur t_{RK} n'excède pas 1 minute et provient principalement de t_{Ri} .

La pression du gaz échangeur P''_R durant le recuit est déterminée par la pression P' introduite dans V_d à la température de la mesure T_a et par la température de recuit T_R .

$$P''_R = \frac{P'}{Re} \frac{T_R}{T_a} \quad [2.33]$$

Avec Re : rapport de détente du système

3.3. Les bains thermostatés

Les bains cryogéniques utilisés sont de deux types :

- . les gaz liquéfiés à pression atmosphérique, Azote et Argon, pour les températures les plus basses,
- . les bains à alcool refroidis à l'aide de compresseurs à circuits de Fréon, pour les températures > 180 K.

L'Azote liquide sert à la préparation et à la conservation de tous nos échantillons, ainsi qu'à la plupart de nos mesures d'adsorption à basse température.

Sous pression atmosphérique (~990 mb), sa température est de 77,15 K avec des fluctuations inférieures à 0,1 K dues aux variations de pression atmosphérique (~ 0,01 K/mb).

L'Argon liquide avec une température de $87,10 \pm 0,1$ K (0,01 K/mb) a été utilisé pour des mesures d'adsorption et quelques recuits.

Les décalages d'environ 0,1 K, mesurés par rapport aux valeurs théoriques, sont probablement dus à une dissolution d'impuretés dans le liquide.

Le bain cryogénique à basse température utilisé est du type MGW LAUDA SK 80 à 2 groupes en cascade de 2 K W de puissance totale. Il permet de couvrir une gamme de température allant de la température ambiante à 180 K avec de l'éthanol.

La précision et la stabilité de la température du bain est de $\pm 0,05$ K.

CHAPITRE III

PHYSIQUE DE LA GLACE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

III.1. INTRODUCTION

Une des principales particularités de la glace est son impressionnant polymorphisme. En effet, pas moins de dix formes cristallines différentes et au moins deux phases amorphes, ont été observées à ce jour [cf. Hobbs (1974)].

Cependant, la plupart de ces structures ne sont stables que sous de très fortes pressions (> 1 ou 2 kbar). Seules deux formes cristallines (Ih et Ic) et deux formes amorphes peuvent exister sous pression atmosphérique. On ne s'intéressera ici qu'à ces formes de glace basse pression.

La glace Ih de structure hexagonale est de très loin la plus étudiée et donc la mieux connue. Ceci vient du fait qu'elle est la seule forme stable sur Terre. Plusieurs ouvrages de synthèse lui ont été consacrés [cf. Hobbs (1974)] et une revue des résultats récents a été faite par Ocampo (1987). Par conséquent, on ne développera ici que le problème de la diffusion des gaz dans cette structure.

D'un autre côté, il n'existe aucune synthèse de l'ensemble des connaissances sur la glace cubique et sur la glace amorphe, bien que celles-ci soient d'un grand intérêt pour la planétologie et pour l'Astrophysique. On a donc entrepris de faire une revue des différentes études faites sur ces deux formes de glace (§. 2.2 et 2.3).

L'interaction des gaz avec la surface de la glace à basse température étant l'un des axes principaux de ce travail, on a effectué une bibliographie exhaustive sur le sujet. On ne trouvera ici que ce qui concerne l'adsorption physique, la formation des clathrates par réaction gaz solide étant reportée au paragraphe V.4.

III.2. LES FORMES BASSE PRESSION DE LA GLACE

2.1 La glace hexagonale

2.1.1 Structure

La glace Ih cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec chaque atome d'oxygène placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre autres atomes d'oxygène.

La distance entre deux oxygènes voisins est de 2,76 Å. L'angle entre deux liaisons égal à $104^\circ 5'$ dans la phase vapeur vaut $109^\circ 5'$ dans la glace Ih. Les figures 3.1 a et b représentent une vue parallèle à l'axe optique (axe C) et une vue perpendiculaire à cet axe.

Si, les positions des atomes d'oxygène sont bien définies, il n'en est pas de même pour les protons, ces derniers obéissant aux règles de Bernal et Fowler (1933) :

- 1) sur chaque liaison il y a un proton à 0,96 Å d'un oxygène et à 1,8 Å de l'autre ;
- 2) chaque oxygène est entouré de quatre protons dont deux à une distance de 0,96 Å et deux à une distance de 1,8 Å de manière à conserver la molécule H_2O .

Compte tenu de ces règles, six arrangements protoniques équiprobables (Modèle de Pauling, 1935) sont possibles autour de chaque atome d'oxygène [Figure 3.2], ce qui a comme conséquence, l'existence d'une entropie résiduelle de la glace à 0°K.

Du fait de l'arrangement désordonné des protons dans la glace Ih, un proton peut glisser sur une liaison ou sauter vers une autre par "effet tunnel" entraînant la création de défauts ioniques (paire H_3O^+ et OH^-) ou de valence [paire L et D de Bjerrum (1952) : L : liaison non occupée par un proton ; D : liaison occupée par deux protons en violation des règles de Bernal et Fowler]. Sous l'action d'un champ électrique ces défauts peuvent migrer de proche en proche (pour la glace pure $\chi = 10^{-8}$ mho/cm soit la contribution d'un proton sur 10^{10}).

La plupart des propriétés particulières de la glace ont pour origine l'existence de ces liaisons hydrogène.

2.2 La diffusion des gaz dans la glace

Si l'on représente les molécules d'eau par des sphères de rayon 1,38 Å, l'empilement hexagonal laisse parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique des canaux de 1,20 Å et 1 Å de rayon respectivement [Figure 3.1].

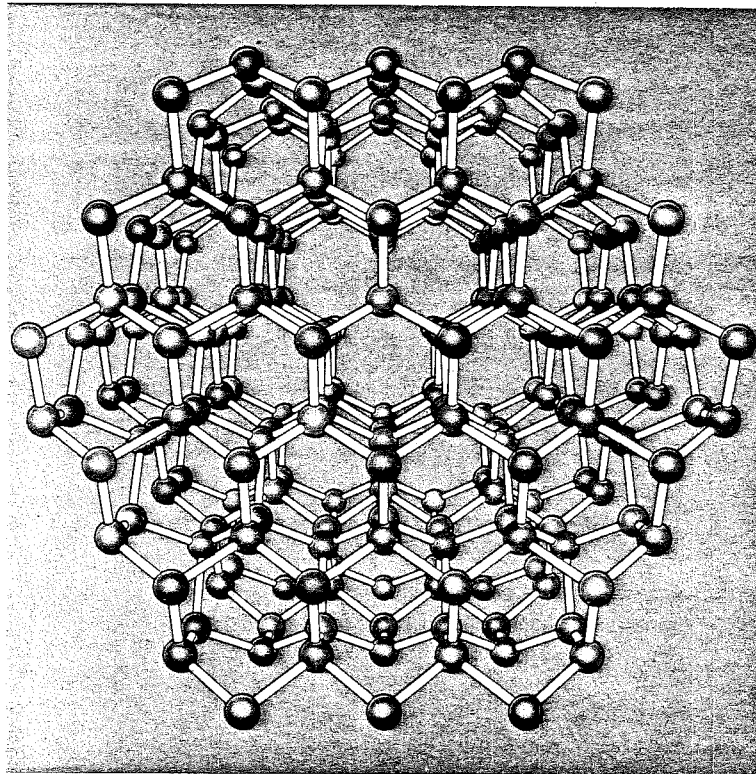


Figure 3.1 a : Glace Ih, vue parallèle à l'axe optique

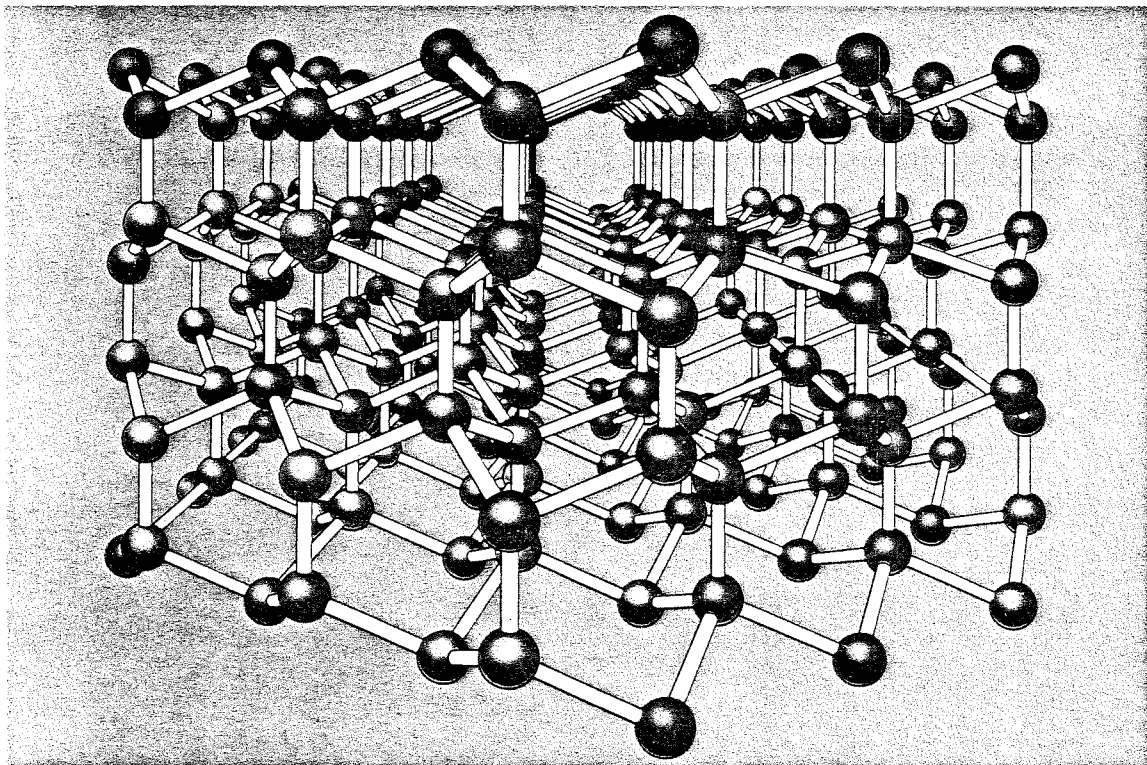


Figure 3.1 b : Glace Ih, vue perpendiculaire à l'axe optique

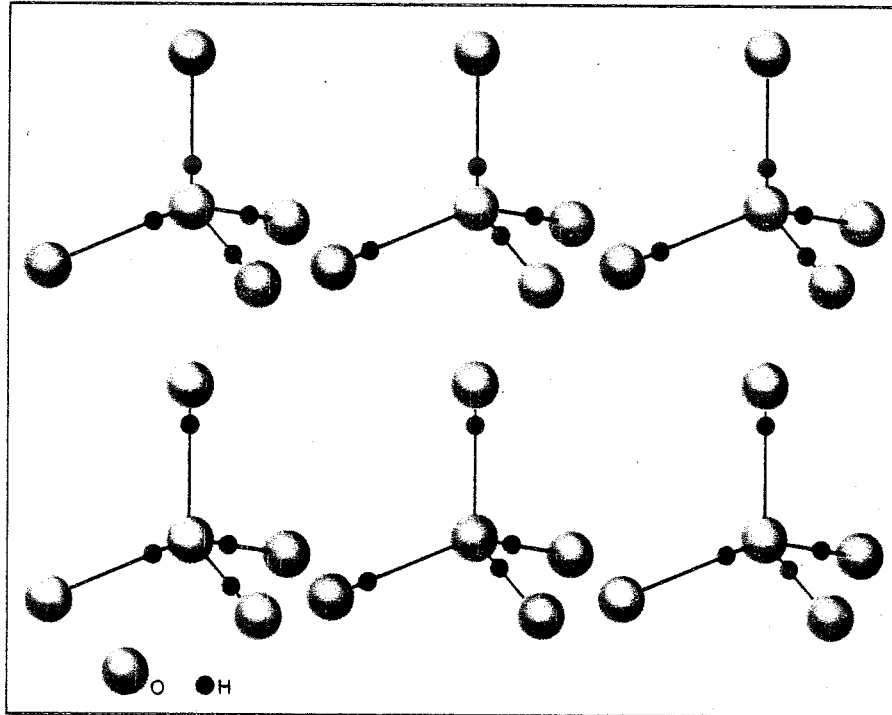


Figure 3.2 : Les six possibilités d'agencement des atomes d'hydrogène suivant les règles de Bernal et Fowler

En comparant ces valeurs aux rayons ioniques des gaz rares : He (0,93 Å), Ne (1,12 Å), Ar (1,54 Å), Kr (1,69 Å), Xe (1,90 Å) et d'autres gaz comme N₂ (1,47 Å), il semblerait que seul l'Hélium et le Néon puissent pénétrer dans la glace hexagonale. Cette possibilité a été vérifiée pour la première fois par Kahane et al (1969). Une solubilité de 2 cm³ TPN/g à 248 K est mesurée sous 125 bar de pression.

Des mesures précises du coefficient de diffusion de l'hélium suivant les deux directions cristallographiques principales de la glace ont été faites par Haas et al (1971) entre 173 K et 232 K. Des constantes de diffusion de $3,4 \cdot 10^{-3}$ cm²/s et $1,1 \cdot 10^{-3}$ cm²/s avec des énergies d'activation de 0,148 eV et 0,130 eV ont été mesurées pour la diffusion parallèlement et perpendiculairement à l'axe optique respectivement. Sous 190 bar la solubilité atteint 2,5 cm³ TPN/g.

En outre, une valeur de 10^{-6} cm²/s a été mesurée par Davy et Miller (1970) pour le coefficient de diffusion de l'Hélium à 248 K. Cette valeur est plus faible que les résultats de Haas d'environ un ordre de grandeur.

La solubilité de l'Hélium à basse pression (<1 bar) et sur différents types de poudres de glace a été mesurée par Klinger et Ocampo (1983) entre 209 K et 263 K. Les quantités dissoutes sont sensiblement proportionnelles à la pression et une valeur de l'ordre de 0,03 cm³ TPN/g est mesurée sous 500 mb de pression.

Pour les gaz de taille supérieure au Néon aucun effet de diffusion n'a été observé dans la glace hexagonale. Cependant, un type particulier de diffusion avec réorganisation de la structure H₂O a été invoqué pour la formation des clathrates hydrates par interaction gaz solide (cf. V.4).

Il faut noter que, jusqu'à présent, aucune mesure de diffusion de H₂ dans la glace n'a été faite malgré l'importance de cette petite molécule en astrophysique.

Pour finir, il est intéressant de noter que l'auto-diffusion en volume des molécules d'eau dans la glace a lieu principalement par un mécanisme de diffusion d'interstitiels au-dessus de 220 K, avec une énergie d'activation de diffusion de 0,16 eV [Goto et al (1986)]. En-dessous de cette température la diffusion des lacunes est probablement dominante.

2.2 La glace cubique

2.2.1 Généralités

La première découverte d'un second type de structure cristalline à basse température et basse pression a été faite par König (1942, 1943) ; le réchauffement d'un condensat amorphe, obtenu par déposition de vapeur d'eau à 120 K, montra vers 135 K un anneau de diffraction X caractéristique de la structure de type diamant ; cet anneau disparaissant progressivement vers 195 K au profit de la signature de la structure hexagonale.

La détermination de la gamme de température de formation et de stabilité de cette structure a fait l'objet de plusieurs études.

La glace cubique (Ic) peut être obtenue de deux manières :

Par croissance cristalline lors de la condensation de vapeur d'eau sur un substrat refroidi à une température appropriée, et par recristallisation de glace amorphe ou vitreuse déposée à plus basse température. Ce dernier point sera détaillé au paragraphe suivant (§. 2.3.5).

Il faut noter, cependant, que de grandes quantités de glace cubique ont été obtenues en réchauffant des phases haute pression préalablement plongées à l'azote liquide et sous-pression atmosphérique [Bertie et al. (1963, 1964)].

2.2.2 Formation par condensation

La gamme de température de formation de la glace cubique par condensation se situe entre 135 K et 195 K environ. [Honjo et al. (1956), Defrain et Linh (1966)], la structure hexagonale se formant exclusivement au-delà et une phase amorphe en-deçà.

Plusieurs auteurs ont noté la formation simultanée de glace cubique et hexagonale dans la partie supérieure de cette gamme de température [Blackman et Lisgarten (1957), Vertsner et Zhdanov (1966), Kumai (1968)]. Shallcross et Carpenter (1957) n'ont même jamais obtenu de glace cubique sans glace hexagonale.

De la même manière Dowell et Rinfret (1960) n'ont jamais observé la phase cubique à l'état pur, une certaine quantité de glace amorphe étant toujours présente.

Aucune influence de la nature du substrat sur les températures de formation de la glace cubique n'a été observée ; par contre, la vitesse de condensation est un facteur important du fait des grandes quantités de chaleur libérées lors de la condensation de la vapeur d'eau et de la faible conductivité de la glace à basse température.

Les différences observées dans la composition semblent provenir essentiellement d'un contrôle imparfait des conditions locales de température de condensation.

2.2.3 Structure

La structure cristallographique de la glace cubique est du type diamant (Groupe d'espace $Fd\ 3\ m$), elle est centrosymétrique.

Le paramètre a_0 du réseau a été mesuré successivement par Shallcross (1957), Blackman (1957) et Kumai (1968) et trouvé égal à $6,35 \pm 0,02\ \text{\AA}$ à 145 K.

La distance intermoléculaire O - O ($2,75\ \text{\AA}$) et la densité correspondante ($0,934\ \text{g/cm}^3$) sont pratiquement identiques à celles de la glace hexagonale.

La glace cubique Ic possède aussi une structure protonique désordonnée [Shimaoka (1960)], les atomes d'hydrogène étant situés à $0,97\ \text{\AA}$ de l'atome d'oxygène [Honjo et Shimaoka (1957)].

Les spectres Raman et infrarouge des structures cubiques et hexagonales sont connues pour être pratiquement identiques dans la zone $4000\ \text{à}\ 50\ \text{cm}^{-1}$ [Hornig et al. (1958), Bertie et Whalley (1964, 1967) Taylor et Whalley (1964), Hardin et Harvey (1973)], excepté pour la région des vibrations de translation ($160\ \text{cm}^{-1}$) où la différence de structures cristallines intervient [Bertie et Jacobs (1977)].

2.2.4 Transition glace cubique-glace hexagonale

König (1942), Shallcross (1957), Beaumont et al. (1961) et plus récemment Mayer et Pletzer (1984), reportent une transformation irréversible de la glace cubique en glace hexagonale autour de 195 K.

Mc Millan et Los (1965) et Sugisaki et al. (1968) ont mesuré une variation d'enthalpie de $160\ \text{J/mol}$ lors de cette tranformation. Par contre, Ghormley (1968) attribue moins de $20\ \text{J/mol}$ à cette recristallisation.

Une transformation en deux étapes a été suggérée par Mc Millan et Los (1965) :

- (1) Rupture d'un certain nombre de liaisons hydrogène jusqu'à ce qu'un petit nombre de molécules, ayant encore la symétrie cubique, puisse se réarranger en un noyau de structure hexagonale, puis
- (2) croissance de ce noyau.

Sugisaki et al. (1968) ont mesuré deux énergies d'activation successives (21 et 45 KJ/mol) et des temps de relaxation de l'ordre de 30 heures à 175 K et 3 heures à 195 K. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Dowell et Rinfret (1960) et montrent que la recristallisation ne s'opère rapidement qu'au-dessus de 200 K.

D'un autre côté, Bertie et al. (1963) ont montré que les vitesses de transformation de la glace Ic en glace Ih ne dépendent pas uniquement de la température mais aussi de l'histoire thermique de l'échantillon et, en particulier, de l'étape de nucléation de la glace Ih.

Puisque la glace cubique se transforme de manière irréversible en glace hexagonale autour de 195 K il semblerait que cette dernière soit la forme stable au-dessus de cette température.

La différence d'enthalpie mesurée est considérée par Sugisaki et al. (1968) comme étant due à une différence d'énergie de réseau entre ces deux structures.

Cependant, malgré le fait qu'en-dessous de cette température la glace cubique est la structure préférentiellement formée (par condensation ainsi que par transformation des phases haute-pression), la transformation inverse glace hexagonale-glace cubique n'a jamais été observée; cette stabilité apparente n'est peut-être que l'effet d'une nucléation plus facile pour Ic que pour Ih. Il est aussi possible que la structure cubique soit plus stable pour les cristaux de glace de taille inférieure à une taille critique.

Des calculs théoriques effectués par Coulson et Eisenberg (1966 a,b) montrent que le moment dipolaire de la molécule d'eau dans la glace Ic est le même que dans la glace Ih et que l'énergie d'interaction dipolaire ne diffère que très peu entre ces deux structures. Par conséquent, la stabilité éventuelle de la glace cubique par rapport à la glace hexagonale à basse température ne peut être due à l'énergie d'interaction dipolaire.

Une capacité calorifique C_p supérieure de 12 à 27 % par rapport à la glace hexagonale a été mesurée par Ghormley (1968) et attribuée à un degré d'ordre plus élevé de la glace cubique. Cependant, cette différence n'a pas été observée par Sugisaki et al. (1968) lors de mesures très précises de C_p entre 20 K et 220 K.

Par contre, le modèle classique de charge ponctuelle attribuant une plus grande stabilité de Ih aux interactions électrostatiques des molécules alignées selon l'axe C [Pitzer et Polissar (1956)] a été confirmé par des calculs d'orbitales moléculaires [No et Jhon (1983)].

2.3 La glace amorphe

2.3.1 Généralités

Lors d'une étude de diffraction X de dépôts de glace obtenus par condensation de vapeur d'eau sur des substrats maintenus à des températures variant de 100 K à 220 K, Burton et Oliver (1935) ont observé deux lignes diffuses ressemblant à celles de l'eau liquide pour les températures inférieures à 160 K ; ils en ont conclu qu'en-dessous de cette température, la vapeur d'eau est déposée sous forme vitreuse ou amorphe. Ce résultat a été confirmé ultérieurement mais pour des températures nettement inférieures [Vegard et Hillesund (1942), König (1942)].

Depuis, de nombreuses études ont été faites sur les glaces condensées à très basses températures ; un des buts étant la comparaison de la structure et des propriétés des condensats amorphes avec celles de l'eau liquide et de l'eau vitrifiée [Rice (1975), Johari (1977), Mayer (1983)].

La glace amorphe ou vitreuse est obtenue, soit par condensation de vapeur d'eau sur un substrat maintenu à très basse température, soit par refroidissement extrêmement rapide de très fines gouttelettes d'eau.

Il est à noter que des glaces amorphes sont aussi obtenues en soumettant de la glace ordinaire (Ih) à des pressions supérieures à 10 kbar à 77 K, la phase amorphe qui en résulte a une densité de $1,17 \text{ g/cm}^3$ et est stable à pression atmosphérique. Sa transformation en glace amorphe à basse densité a lieu vers 140 K, la transformation inverse se produisant brusquement à 77 K sous 6 kbar de pression [Mishima et al. (1984), Whalley (1985)].

On ne s'intéressera ici qu'aux glaces obtenues par condensation de vapeur d'eau.

2.3.2 Obtention par condensation

La température du substrat est le premier facteur qui conditionne l'obtention d'une phase amorphe, sa limite supérieure se situe vers 135 K selon plusieurs auteurs [Blackman et Lisgarten (1957), Beaumont et al. (1961), Defrain et Linh (1966)].

Le second facteur mis en évidence est la vitesse de condensation de la vapeur d'eau. Du fait des grandes quantités de chaleur dégagées lors de la condensation, une faible vitesse est nécessaire afin d'éviter tout échauffement local du condensat.

Par contre, la nature du substrat semble n'avoir aucune influence sur la qualité du condensat obtenu [Beaumont et al. (1961), Olander et Rice (1972)].

En fait, les conditions exactes pour obtenir un échantillon parfaitement amorphe sont encore très mal connues. Olander et Rice (1972) observent que l'état des condensats obtenus à 77 K est extrêmement sensible à de très faibles variations dans les conditions de condensation alors qu'en dessous de 55 K une excellente reproductibilité est toujours obtenue. D'un autre côté, Sivakumar et al. (1978) obtiennent de la glace apparemment parfaitement amorphe jusqu'à 110 K avec une vitesse de condensation très faible (2 μ /h).

En outre, la structure et les propriétés des condensats considérés comme "parfaitement amorphes" semblent dépendre de plusieurs facteurs.

Narten et al. (1976) reportent deux types de spectre de diffraction X correspondant à des structures amorphes très différentes suivant que la condensation a lieu à 10 K ou 77 K.

Les spectres infrarouge des condensats amorphes ont aussi été trouvés très sensibles à la température de condensation (Ritzhaupt et al. (1976), Mayer et Pletzer (1984, 1985 c)) et à la vitesse de condensation [Hagen et al. (1981), Mayer et Pletzer (1985 c)].

Mayer et Pletzer (1984, 1985 a) ont démontré que les propriétés physiques des condensats amorphes dépendaient fortement de l'état dans lequel se trouve la vapeur avant condensation (pression, température, origine,...).

La nature et l'ampleur du désordre dans les condensats amorphes semblent être très sensibles au détail des conditions de condensation.

2.3.3 Structure

L'arrangement tétraédrique quasi-ordonné de la glace amorphe a été reconnu à partir de l'étude de son spectre de diffraction des rayons X [Bondot (1967, 1969)].

Une étude de diffraction de neutron sur D₂O amorphe (Wenzel et al. (1975)) a montré que les dimensions de la molécule d'eau dans la glace amorphe sont identiques à celles des autres phases condensées de H₂O et que les liaisons hydrogène y sont conservées. Le caractère véritablement amorphe, en opposition à des micro-cristaux d'une dizaine de molécules a aussi été vérifié.

Un modèle décrivant la structure d'une glace amorphe a été développé par Alben et Boutron (1975) en considérant un réseau continu mais aléatoire (modèle C.R.N) dans lequel la perte de corrélation entre les atomes s'accroît plus ou moins uniformément avec la distance. Ce modèle compact exclut donc toutes ruptures de liaisons ainsi que les grandes distorsions angulaires.

Un excellent accord a été trouvé avec des mesures antérieures de diffraction de neutrons [Wenzel et al. (1975)] et de diffraction X [Dowell et Rinfret (1960), Bondot (1967)]. De plus, ce modèle rend bien compte de la perte de corrélation atomique vers 12 Å.

Par contre, les résultats (R.X.) obtenus par Venkatesh et al. (1974) avec un échantillon condensé à 10 K semblent assez différents des précédents.

Narten et al. (1976) ont montré qu'il existe au moins deux formes de solides amorphes pour H_2O de densités et de distributions des seconds voisins très différentes.

La forme basse densité ($0,94 \text{ g/cm}^3$) obtenue à 77 K est la forme la plus couramment rencontrée ; elle possède un diagramme de diffraction X en accord avec une structure (pour l'atome d'oxygène) ayant en moyenne une coordination tétraédrique pour les premiers voisins et une distance O - O de 2,76 Å avec une faible dispersion. Ces résultats supportent l'idée d'un réseau de liaisons hydrogène dérivé de celui de la glace Ih mais possédant une distribution des angles O - O - O d'environ 8° autour de la valeur tétraédrique ($109,5^\circ$) [Rice et al. (1978 b)].

Les comparaisons avec les données de diffraction neutronique suggèrent une linéarité des liaisons hydrogène et une limitation aux premiers voisins de la corrélation d'orientation entre molécules d'eau.

Des mesures de spectre Raman et infrarouge de la glace amorphe basse densité [Venkatesh et al. (1975), Sivakumar et al. (1977, 1978), Bergen et al. (1978)] suggèrent l'existence dans la structure d'un certain nombre de cycles à cinq et sept molécules liées par des liaisons hydrogène ; ce type d'irrégularité dans les connections entre atomes créerait un second type de désordre qui s'ajouterait aux inhomogénéités locales dans les longueurs et les angles des liaisons et les orientations des molécules [Madden et al (1978), Chowdhury et al (1982, 1983)].

La forme haute densité ($1,1 \text{ g/cm}^3$) obtenue par condensation très lente ($1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) à 10 K possède un diagramme de diffraction X similaire mais présentant quelques différences : la distance O-O entre premiers voisins est identique mais possède une plus grande dispersion ($0,15 \text{ Å}$ au lieu de $0,11 \text{ Å}$) ; en outre, un pic correspondant à 1,4 molécules apparaît à $3,3 \text{ Å}$ dans la fonction de corrélation atomique.

Plusieurs modèles compatibles avec ces données ont été proposés (molécules interstitielles, glace amorphe dérivée des glaces haute pression,...) malheureusement, cette forme n'a encore jamais été reproduite.

Il est intéressant de noter qu'une autre forme de glace amorphe possédant une densité très élevée ($\sim 2,3 \text{ g/cm}^3$) a été reportée par Delsemme et Wenger (1970 a) ; cette forme apparaîtrait en-dessous de 100 K. Cependant, Seiber et al. (1970) et Ghormley et Hochanadel (1971) n'ont pu confirmer cette valeur mais obtiennent $0,81$ et $0,94 \text{ g/cm}^3$ respectivement (la première mesure incluant la porosité du condensat dans la mesure du volume).

Un autre aspect de la structure des condensats de glace amorphe a été mis en évidence par Ghormley (1967) en mesurant, à l'aide d'isothermes d'adsorption d'azote, des surfaces spécifiques de l'ordre de $240 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ce résultat a été confirmé récemment par Mayer et Pletzer (1985 a, 1986) en utilisant des conditions très différentes pour leurs divers échantillons. Des valeurs variant de 40 à $420 \text{ m}^2/\text{g}$ ont été obtenues. L'interprétation de ce résultat en terme de microporosité (pores de diamètre $< 20 \text{ \AA}$) les ont conduits à regarder la structure de la glace amorphe non plus sous un aspect compact mais sous un aspect discontinu pour lequel le modèle C.R.N. n'est plus valable.

Un dernier aspect de la glace amorphe concernant les liaisons hydrogène a été décelé par Ritzhaupt et al. (1976) à partir de spectres infrarouge. Un faible pic apparaît à $2,7 \text{ }\mu\text{m}$ (3650 cm^{-1}) et est attribué à un certain nombre de groupes O H faiblement liés ou complètement libres dans le solide (préparé à 15 K).

Un résultat similaire a été obtenu par spectroscopie X à haute résolution. L'analyse des spectres montrent plusieurs caractéristiques propres aux molécules libres ; Gilberg et al. (1982) en déduisent qu'une part des liaisons hydrogène dans la phase amorphe doit être soit fortement perturbée, soit rompue.

2.3.4 Stabilité de la glace amorphe

A la suite de Ghormley (1968), plusieurs auteurs ont montré que les condensats amorphes évoluaient irréversiblement, sans toutefois perdre leur caractère amorphe, dès que la température dépassait leur température initiale de condensation (Ritzhaupt et al. (1976), Hagen et al. (1981), Mayer et Pletzer (1985 a, b)).

Ce phénomène est très sensible surtout avec les condensats obtenus vers 10 K (mis à part la phase haute densité, stable à 77 K) et est attribué à divers types de réorganisations de surface ou de volume.

2.3.5 Transition glace amorphe-glace cubique

La valeur de la température à laquelle cette transition de phase s'effectue, varie considérablement suivant les auteurs et se situe dans une gamme allant de 113 K [Dowell et Rinfret (1960)] à 153 K [Ghormley (1968, 1970), Mayer et Pletzer (1984, 1985 a)]

De la même manière les valeurs reportées dans la littérature pour la variation d'enthalpie au cours de cette cristallisation varient de 0,15 à 1,82 K J/mol ; de fortes variations d'un échantillon à l'autre sont même fréquemment signalées [Pryde et Jones (1952), De Nordwall et Staveley (1957), Sugisaki et al. (1968)].

D'un autre côté, l'accord entre les durées nécessaires à cette transformation n'est guère meilleur ; les valeurs publiées s'échelonnent de quelques secondes à quelques minutes à 150 K [Mc Millan et Los (1965), Beaumont et al. (1961)], de 18 minutes à 1 h 30 à 135 K [Hardin et Harvey (1973), Hagen et al. (1981)], jusqu'à des durées dépassant 45 minutes à 155 K [Rice et al. (1978)]. En outre, Dowell et Rinfret (1960) ont montré que la vitesse de transformation dépendait fortement de la température.

Ces divergences dans les températures et les durées de transformation proviennent en partie des différentes méthodes de mesures utilisées (diffraction électronique, RX, spectres infrarouge, mesure de réflectivité, analyse thermique...) dont les sensibilités au phénomène sont assez différentes.

Cependant, l'origine de ces différences semble surtout être la contamination de la glace amorphe par de la glace cristalline. Pryde et Jones (1952) et Sugisaki et al. (1968) ont suggéré que les variations enregistrées dans les propriétés thermiques des divers échantillons étaient dues à un mélange de glaces amorphe et cubique en proportions variables.

Sur la base d'une expérience montrant l'évolution du spectre X d'un condensat préparé à 77 K et maintenu à cette température, Olander et Rice (1972) ont poussé l'analyse plus loin et qualifient de glace précristalline tous les échantillons préparés à des températures supérieures ou proches de 77K. La glace précristalline se distinguerait du solide parfaitement amorphe par la présence de germes cristallins en concentration appréciable. La température et la variation d'enthalpie de transition dépendrait alors de la concentration de ces germes et de leur vitesse de croissance, processus a priori beaucoup plus rapide que la cristallisation à partir d'un échantillon complètement désordonné.

En fait, un échantillon parfaitement amorphe ne subirait qu'une très légère cristallisation après 24 heures à 145 K [Olander et Rice (1972)] ; ce résultat confirme néanmoins qu'une cristallisation n'intervient de façon significative qu'aux alentours de 150 K, comme proposé auparavant par quelques auteurs [Defrain et Linh (1966), Ghormley (1956, 1967, 1968, 1970), Seiber et al. (1970), Mayer et Pletzer (1984)].

Les valeurs mesurées pour l'énergie et l'enthalpie d'activation de cette transformation, 34 et 60 K J/mol respectivement, [Mc Millan et Los (1965)] sont à considérer avec précaution pour les raisons invoquées.

2.3.6 Transition vitreuse

Une transition vitreuse est un phénomène dans lequel une variation de température produit un changement plus ou moins brusque dans la dérivée d'une propriété thermodynamique d'un solide non cristallin (par exemple : la capacité calorifique) la faisant passer de la valeur caractéristique du cristal à celle du liquide.

Plusieurs auteurs ont tenté, sans succès, de mettre en évidence une transition de ce type avec la glace "amorphe" obtenue par condensation de vapeur d'eau. [Pryde et Jones (1952), de Nordwall et Staveley (1957), Ghormley (1956, 1968)]. La première démonstration claire d'une transition vitreuse dans la glace a été présentée par Mc Millan et Los (1965). Un effet endothermique observé à 139 K, juste en-dessous de la température de cristallisation, a été interprété par un changement brusque de la capacité calorifique. Sugisaki et al. (1968) ont mesuré cette augmentation de capacité calorifique ($\Delta C_p = 35$ J/mol K) et confirmé une température de transition proche de 135 K.

Depuis, plus aucune mesure n'est venue confirmer ces résultats et ceci malgré les nombreuses expériences de dévitrification effectuées par Mayer et al. (1984, 1985 a et b). Cependant, Angell et al. (1981) signalent que les solides vitreux doivent être regardés comme des matériaux doublement instables, pouvant soit relaxer vers un état liquide métastable, soit cristalliser, l'observation d'une transition vitreuse dépendant alors des vitesses relatives de ces processus.

A partir de considérations thermodynamiques basées sur les résultats précédents, Johari (1977) a réfuté l'idée d'une discontinuité d'état entre l'eau liquide et la glace amorphe suggérée par Rice et ses collaborateurs [Rice et al. (1975, 1978 a)] et appuyée par Angell et al. (1980) et Dubochet et al. (1983). Cette idée est basée sur une continuité par extrapolation des propriétés spectroscopiques et thermodynamiques de l'eau vitrifiée et de la glace amorphe.

Les résultats obtenus par Mayer et al. (1983, 1985 b) semblent plutôt prouver qu'une différence de structure existe entre ces deux états solides de l'eau.

2.3.7 Spectre infrarouge

Le spectre infrarouge de la glace amorphe présente une grande similarité avec celui de la glace Ih. Les bandes d'adsorption subissent surtout des changements en intensité, largeur et fréquence par rapport à la phase cristalline.

La principale bande d'adsorption vers $3,1 \mu\text{m}$ a fait l'objet des premières études spectroscopiques de la glace amorphe [Hornig et al. (1958), Ikawa et Maeda (1968), Buontempo (1972)] mais aussi des plus approfondies [Madden et al. (1978), Rice et al. (1983)].

Deux autres bandes de forte intensité se situent vers $12 \mu\text{m}$ et $46 \mu\text{m}$ ainsi que deux autres moins marquées vers $4,5 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$ [Hardin et Harvey (1973), Léger et al. (1979, 1983), Hagen et al. (1981), Kitta et Krätschmer (1983)].

La large bande centrée à $3,08 \mu\text{m}$ (3250 cm^{-1}) est due aux modes de vibration d'élongation de la liaison OH (modes symétriques ν_1 et antisymétriques ν_3 d'élongation de la molécule H_2O isolée) soumis à un très fort couplage intramoléculaire et intermoléculaire [Sivakumar et al. (1978)].

La force de ce couplage possède pratiquement la même intensité que dans les formes cristallines [Bergren et al. (1978)], cependant l'augmentation du désordre local dans la glace amorphe comparée à la glace Ih produit une distribution plus large des constantes de force des liaisons, ce qui élargit notablement le spectre IR [Madden et al. (1978)]. De plus, une décroissance dans l'étendue du couplage intermoléculaire contribue encore à l'élargissement de la bande d'adsorption [Whalley (1977)]. D'un autre côté, l'augmentation de la distance O-O entre premiers voisins conduit à une légère augmentation de la fréquence du pic [Hagen et al. (1981)].

La bande située autour de $11,8 \mu\text{m}$ dans la glace cristalline se trouve déplacée vers les basses énergies avec un maximum à $12,5 \mu\text{m}$ (800 cm^{-1}) dans l'état amorphe et correspond à la rotation des molécules H_2O (ν_R). Son intensité relative par rapport à la bande à $3 \mu\text{m}$ est de 0,16 à 0,20 [Ikawa et Maeda (1968), Léger et al. (1979), Kitta et Krätschmer (1983)].

La troisième bande de forte absorption est située dans l'infrarouge lointain à $46 \mu\text{m}$ (220 cm^{-1}) et correspond à un mode optique faisant intervenir un mouvement de translation des molécules. Ses caractéristiques sont très différentes de celles des phases cristallisées et sont une signature de la structure [Bertie et Whalley (1967), Léger et al. (1983)].

Les deux caractéristiques de faibles intensité observées à $4,5\text{ }\mu\text{m}$ (2225 cm^{-1}) et $6\text{ }\mu\text{m}$ (1660 cm^{-1}) sont attribuées respectivement à une combinaison de modes (harmonique de ν_R et mode ν_2) et au mode ν_2 de la molécule H_2O .

Finalement, un très faible pic à $2,7\text{ }\mu\text{m}$ (3650 cm^{-1}) a été observé par Ritzhaupt et al. (1976) avec des condensats déposés à 15 K. Cette bande, correspondant au mode de vibration d'une molécule H_2O isolée, suggère la présence de liaisons libres ou faiblement liées.

Les caractéristiques de ces bandes d'absorption I.R (fréquence, intensité et largeur à mi-hauteur) dépendent fortement des conditions de condensation et de l'histoire thermique des échantillons de glace amorphe étudiés.

III.3. LA SURFACE DE LA GLACE

3.1 Structure et dynamique de la surface de la glace

La surface de la glace a fait l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux aux températures proches du point de fusion. Pratiquement toutes les propriétés de la surface de la glace vers 0° C convergent vers l'existence d'une couche de transition, appelée "couche quasi-liquide" [Fletcher (1962, 1963, 1968), Jellinek (1967)]. L'épaisseur de cette couche varie très rapidement avec la température et on considère généralement qu'elle a disparu vers 238 K. Dans ce travail on ne s'intéressera pas à cette gamme de température.

D'un autre côté, très peu de choses sont connues en-dessous de cette température. En fait, jusqu'à présent, seules les mesures d'adsorption de gaz ont fourni des résultats intéressants sur la structure et la dynamique de la surface de la glace.

La comparaison des comportements de Ar, N₂ et CO adsorbés successivement sur la même poudre a amené Nair et Adamson (1970) à conclure que la surface de la glace présente deux aspects différents. D'un côté, elle apparaît ne pas posséder de champ dipolaire appréciable, mais d'un autre elle semble capable d'avoir une interaction spécifique avec les molécules polaires.

L'aspect dynamique de la surface de la glace à basse température a été mis en évidence par Adamson et al (1967) en mesurant les propriétés d'adsorption d'échantillons de glace soumis à des recuits autour de 200 K. L'évolution de la surface se caractérise par une très forte chute de la surface spécifique accompagnée d'une importante réduction de la chaleur d'adsorption (cf. §. 3.2.3). Cet effet a été interprété par un lissage de particules et un réarrangement des molécules à la surface.

Ocampo et Klinger (1982, 1983) ont étendu cette étude à différents types de poudres de glace et ont observé les mêmes types de phénomènes.

3.2 Adsorption des gaz sur la glace

3.2.1 Généralités

Actuellement seule d'adsorption de quelques gaz a été étudiée sur la glace :

- . H_2 et He aux températures inférieures à 20 K
- . N_2 , Ar, CO et Kr à 77 et 90 K
- . CO_2 et divers alcanes entre 195 et 273 K

Les informations déduites de ces études sont de deux types : la nature des interactions gaz-glace et certaines caractéristiques de la surface des échantillons de glace (surface spécifique, polarité, porosité...).

Les échantillons de glace sont généralement obtenus par différentes méthodes de condensation de H_2O à basse température (10 K à 90 K), suivi ou non de "recuits" à plus haute température. Quelques échantillons de neige naturelle ont aussi été étudiés.

3.2.2 Adsorption de H_2 et He

La première étude sur l'adsorption de H_2 (et He) à basse température a été faite par Brackmann et Fite (1961). L'analyse de la réflectivité d'un faisceau de molécules d'hydrogène (ou d'hélium) sur un substrat de glace fournit des températures de début de condensation de 14 et 20 K pour He et H_2 respectivement (comparé à 7 et 11 K sur une surface exempte de glace). Ce décalage de température a été interprété par une adsorption des gaz à la surface des condensats et/ou par un piègeage lors d'une condensation simultanée avec H_2O .

Une mesure des vitesses d'adsorption à 11 K de l'hydrogène moléculaire sur plusieurs gaz solidifiés, a été faite par Hunt et al. (1962). Pour H_2O , une décroissance régulière de la vitesse d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée a été observée. L'énergie d'adsorption a été évaluée à 2,5 KJ/mole pour la première couche de H_2 .

Au cours d'une étude très complète sur l'adsorption de H_2 , He et Ne sur différents solides, CO_2 en particulier, Yuferov et Busol (1966, 1967, 1968, 1970) ont mesuré quelques isostères d'adsorption de l'hydrogène sur la glace entre 16 K et 20,4 K et ont observé que la quantité adsorbée à 20,4 K était encore très importante. Ils en concluent que H_2 se trouve adsorbé sous la forme d'une monocouche sur un condensat probablement poreux et présentant une très grande capacité d'adsorption, la chaleur

d'adsorption pour cette monocouche de H_2 étant d'environ 4,2 KJ/mol.

Une autre mesure de l'énergie d'adsorption de H_2 entre 12 et 28 K a été faite par Lee (1972) à l'aide de cinétiques de désorption. Sa valeur de 7,15 KJ/mol pour la monocouche est supérieure de 60 % à la valeur précédente mais diminue à 5,7 KJ/mol pour 2 monocouches et jusqu'à 0,8 KJ/mol pour 15 à 25 couches atomiques de H_2 .

De leur côté, Marengo et al. (1972) n'observent l'adsorption que d'une seule monocouche à 5 K et sous 10^{-7} torr, l'adsorption multicouche n'apparaissant que vers 3 K dans les mêmes conditions de pression.

3.2.3 Adsorption de N_2 à 77 K

L'azote est le gaz "standard" habituellement utilisé pour caractériser la surface des solides par adsorption ; par conséquent, la littérature concernant l'adsorption de N_2 sur la glace à 77 K est de loin la plus importante.

Historiquement, les premières mesures ont été effectuées par Karasz et al. (1956) sur des couches moléculaires d'eau préadsorbées sur de l'anatase (TiO_2) ; ils ont montré qu'au-delà de trois couches moléculaires de glace on obtenait essentiellement la même isotherme pour N_2 .

Une étude très complète a ensuite été faite par Adamson et al. (1966, 1967), sur différentes poudres de glace obtenues par condensation de vapeur d'eau à 77 K.

Ces différentes préparations donnent des isothermes d'adsorption réversibles à la désorption et suivent bien l'équation B.E.T.. La forme des isothermes réduites ainsi que les chaleurs nettes d'adsorption (ΔQ) ne diffèrent qu'assez peu (2,2 à 2,8 KJ/mol) malgré la mauvaise reproductibilité des échantillons (de 1,8 à 11,8 m^2/g de surface spécifique).

Par contre, les valeurs ΔQ reportées par différents auteurs pour des échantillons frais préparés à 77K varient très fortement : Ocampo (1980) trouve 1,2 et 2,35 KJ/mol pour des échantillons de 3,3 et 2,8 m^2/g respectivement et Jellinek et Ibrahim (1967) mesurent des valeurs comprises entre 1 et 2 KJ/mol (Sw : 5 à 14 m^2/g). Pour des échantillons présentant une surface spécifique très élevée, $\sim 240 m^2/g$, Ghormley (1967) trouve des valeurs d'environ 3 KJ/mol alors que Mayer et Pletzer (1986) obtiennent $2,0 \pm 0,2$ K J/mol pour des surfaces de l'ordre de 400 m^2/g .

En outre, les isothermes obtenues par Ghormley et par Mayer sont plutôt du type I (systèmes microporeux) alors que l'ensemble des autres isothermes sont du type II.

La chaleur isostérique d'adsorption a été mesurée par Adamson et al. (1967) et Nair et Adamson (1970) pour un échantillon fraîchement condensé à 77 K ; celle-ci présente une décroissance régulière de 5,0 à 1,7 K J/mol lors de la formation de la monocouche.

Lorsque les échantillons précédents, présumé amorphes, subissent un réchauffement supérieur à 200K, une diminution de la constante B.E.T. C et de la chaleur nette d'adsorption à 77 K accompagne une importante réduction de la surface spécifique. Cette chute de ΔQ est d'autant plus marquée que la température de recuit est élevée et est accompagnée par un changement progressif de la forme des isothermes, du type II au type III.

Les caractéristiques des isothermes de type III (très faible constante B.E.T., $\Delta Q < 0,5$ KJ/mol) sont obtenues en particulier avec les échantillons de neige naturelle.

Par contre, pour les recuits inférieurs à 190 K la chaleur nette d'adsorption reste constante bien que la surface spécifique évolue encore fortement.

[Adamson et al. (1967), Orem et Adamson (1969), Ocampo et Klinger (1980, 1982, 1983)].

Sur la base de considérations énergétiques, Nair et Adamson (1970) suspectent une adsorption de la molécule d'azote parallèlement à la surface, la contribution du moment quadripolaire serait alors très faible.

L'adsorption de l'Azote à plus haute température (> 220 K) a aussi été étudiée par Ocampo (1980). Les quantités adsorbées sont anormalement grandes pour ces températures et sont interprétées par une dissolution en surface (cf. 2.5.5).

3.2.4 Adsorption de CO, Ar et Kr

Mis à part l'étude de Karasz et al. (1956) pour l'argon, l'unique mesure de l'adsorption de CO et Ar sur la glace a été faite par Nair et Adamson (1970). Ces mesures ont été effectuées à 77 K sur un même échantillon afin de pouvoir comparer leurs propriétés d'adsorption avec celles de l'Azote.

L'équation B.E.T. est bien suivie par les différents gaz mais donne des valeurs de la surface spécifique très différentes si l'on considère la densité à l'état liquide pour la monocouche adsorbée.

Par contre, les courbes de chaleur isostérique obtenues sont en bon accord avec les chaleurs d'adsorption B.E.T. calculées ($\Delta Q = 1,80 ; 2,85$ et $3,35$ KJ/mol pour Ar, N_2 et CO respectivement).

Pour le Krypton, seule une étude préliminaire existe [Ocampo (1980)].

3.2.5 Adsorption du CO₂

Le dioxyde de carbone s'adsorbe rapidement, réversiblement mais très faiblement sur une poudre de glace à 195 K, ceci jusqu'à une pression relative P/P_0 d'environ 0,5. Au-delà de cette pression, Adamson et Jones (1971) observent une importante absorption du CO₂ jusqu'à une valeur d'environ 30 monocouches qu'ils attribuent à la formation de clathrates hydrates de CO₂ (cf. chapitre V.1).

Une étude de l'adsorption du CO₂ entre 210 et 273 K a mis en évidence une température de transition de 238 K dans l'interaction du CO₂ avec la surface de la glace [Ocampo et Klinger (1980, 1982, 1983)]. En-dessous de cette température les isothermes sont du type III avec une chaleur d'adsorption de 2,6 KJ/mol caractéristique d'une adsorption physique. Au-dessus de 238 K l'adsorption devient anormalement grande et augmente avec la température ; en outre, la chaleur isostérique d'adsorption devient inférieure à la chaleur de liquéfaction du CO₂.

Un comportement similaire a été trouvé par Orem et Adamson (1969) pour le système n-hexane-glace, à la différence que la chaleur nette d'adsorption est supérieure à celle de liquéfaction. Ces résultats ont été interprétés par un réarrangement de la surface induit par les molécules de gaz adsorbées (dissolution dans une "couche quasi liquide").

3.3 Désorption thermique des condensats à basse température

La première étude de désorption thermique des gaz est due à Ghormley (1967). Les expériences ont été faites soit avec des échantillons condensés en présence de gaz, soit avec des échantillons condensés sous vide puis mis en contact avec un gaz (O₂, N₂, Ar ou CH₄).

Lors du réchauffement, un dégazage en trois étapes est observé. Le premier pic vers 95 K est assez large et est attribué à une décroissance de la surface spécifique de la glace amorphe. Le second pic à environ 160 K est plus étroit et semble correspondre à la cristallisation en phase cubique Ic. Quant au reste du gaz occlu, son dégazage est attribué à la transition cubique-hexagonale.

Ces trois pics de dégazage sont toujours observés à la même température quel que soit le mode de préparation. Cependant, une quantité de gaz plus importante est dégazée dans les deux derniers pics lorsque le gaz est présent lors de la condensation de la glace.

En outre, un recuit préalable de l'échantillon réduit considérablement sa capacité de rétention des gaz. L'importante capacité d'adsorption et de rétention des gaz montrée par ces échantillons semble étroitement liée à leur grande surface spécifique.

Cette étude a été étendue à très basse température par Herman (1984) avec différents gaz (H_2 , Ar, CH_4 , CO, CO_2). Trois pics de désorption ont aussi été observés mais à des températures légèrement plus basses. En plus des mécanismes avancés par Ghormley, la possibilité d'une formation de clathrates hydrates a été proposée. Le fait que le troisième pic de désorption soit absent avec CO_2 est un argument dans ce sens car l'instabilité du clathrate de CO_2 a été prédite à basse température. [Miller (1961)].

CHAPITRE IV

LA SURFACE DE LA GLACE A BASSE TEMPERATURE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Ce chapitre présente, d'une part, les expériences d'adsorption de l'Azote et de l'Argon sur différents types de poudres de glace et, d'autre part, celles concernant l'évolution de ces poudres.

Dans une première partie, on effectue un choix parmi les théories de l'adsorption et on précise les conditions dans lesquelles elles seront employées pour mesurer certaines caractéristiques de la surface de ces poudres.

La seconde partie regroupe les expériences réalisées avec les diverses préparations de glace hexagonale : on étudie, en premier lieu, la nature des interactions entre gaz et la surface d'une glace fraîchement broyée. Puis, on analyse l'évolution des propriétés d'adsorption de ces poudres soumises à des "recuits" à plus haute température. L'étude dynamique de cette évolution permet ensuite d'en déterminer le mécanisme.

En outre, quelques résultats sur d'autres préparations de glace hexagonale permettent de préciser certaines caractéristiques des poudres broyées.

Les poudres de glace, obtenues par condensation lente de vapeur d'eau sur un substrat maintenu à 77 K, sont étudiées dans une troisième partie. Une discussion des conditions de condensation précède la présentation des expériences d'adsorption sur ces condensats. L'étude de leur structure poreuse en fonction de leur vitesse de condensation est faite à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption de N_2 et Ar. Quelques résultats préliminaires sur leur évolution à 77 K et à 195 K sont ensuite exposés.

Une synthèse des résultats de ces deux dernières parties et une discussion générale sur la structure et les propriétés de ces différentes poudres de glace concluent ce chapitre.

IV.1 DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DES POUDRES DE GLACE A PARTIR DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

1.1. Généralités

L'adsorption physique a été utilisée dans cette étude pour caractériser différentes préparations de poudre de glace.

Cette caractérisation a porté sur différents aspects de ces poudres :

- la nature de leurs interactions avec les gaz
- leur état de division et leur porosité
- la stabilité de leur surface et leur évolution

Pour cela, on a effectué une étude comparative des propriétés d'adsorption de deux gaz, N_2 et Ar, ayant des propriétés physiques et électriques différentes.

La comparaison directe des chaleurs d'adsorption et des quantités adsorbées sur les différents types de poudre a fourni une part importante des résultats de cette étude.

L'analyse de ces résultats a aussi été faite à l'aide de deux théories :

* La théorie B.E.T., qui malgré ses insuffisances, est de loin la plus utilisée et la plus fiable pour la détermination du volume de gaz V_0 nécessaire pour recouvrir la surface d'un solide d'une "couche monomoléculaire statistique". Elle permet, en outre, une évaluation de la surface développée par le solide. Plusieurs précautions sont toutefois indispensables pour l'application correcte de l'équation B.E.T. (cf. §.1.2).

* La théorie de Polanyi, basée sur un concept d'adsorption en volume, est généralement bien adaptée à l'étude des solides microporeux. Elle permet, dans certains cas, de mesurer le volume microporeux.

Ces différentes méthodes d'étude de l'adsorption physique seront utilisées conjointement dans ce chapitre. De plus, certaines méthodes spécifiques aux milieux poreux (cf. §.1.5 et 6) seront utilisées au paragraphe IV.3.2.3.

1.2 Application de l'équation B.E.T.

Pour l'application correcte de l'équation B.E.T. il est, tout d'abord, nécessaire de choisir un domaine de pressions relatives convenables. En effet, le domaine de validité de l'équation B.E.T. s'étend généralement sur une gamme allant de 0,03 à 0,35 mais quelquefois ce domaine peut être soit plus large, soit plus petit.

Pour les solides contenant des pores de diamètre inférieur à 20 Å, on constate souvent qu'il ne faut pas dépasser une pression relative d'environ 0,18 [De Boer et al. (1964)]. D'un autre côté, lorsqu'il existe de très petits pores mais de diamètres supérieurs à 20 Å, il devient difficile de distinguer les deux phénomènes d'adsorption monomoléculaire et de condensation capillaire car celle-ci se produit pour une pression relative assez basse. Le domaine de validité de la loi B.E.T. sera ici très limité [Rouquerol (1965)].

En outre, la pression relative de formation de la couche monomoléculaire varie suivant le gaz utilisé. Cette pression dépend principalement de la chaleur d'adsorption et de la température. Par exemple, on a trouvé une valeur de 0,11 pour l'azote et de 0,22 pour l'argon à 77 K.

Le domaine de pression choisi doit donc satisfaire aux critères suivants [Rouquerol (1965)] :

- 1) La transformée de l'équation B. E. T. (cf. S.I.4.3.2) doit être linéaire sur tout le domaine choisi, ce qui nécessite un nombre suffisant de points expérimentaux, une dizaine environ.
- 2) La droite B.E.T. ne doit pas avoir une ordonnée à l'origine négative.
- 3) La pression relative lue sur l'isotherme pour $V=V_0$ doit correspondre à la valeur calculée à partir de la constante C :

$$P_0 = (P/P_s)_{V_0} = \frac{\sqrt{C} - 1}{C - 1} \quad [4.1]$$

- 4) La valeur de V_0 obtenue doit être encadrée par les points expérimentaux entre lesquels sont effectués les calculs.

Une fois ces quatre conditions satisfaites, la pente de la droite B.E.T. et son intersection avec l'axe des ordonnées permettent de calculer le volume de la monocouche V_0 et la chaleur d'adsorption ΔQ dans la limite des imprécisions liées à la nature des hypothèses de la théorie B.E.T.

$$V_0 = (\text{pente} + \text{intersection})^{-1} \quad \text{en cm}^3 \text{ TPN} \quad [4.2]$$

$$\Delta Q = 8,315 T_a \ln(C) \quad \text{en J/mol} \quad [4.3]$$

avec $C = (V_0 \times \text{intersection})^{-1} \quad [4.4]$

Les incertitudes expérimentales sur V_0 et ΔQ sont calculées en évaluant l'erreur sur la pente et l'intersection, Δp et Δi , à partir de l'écart à la linéarité des points (5 minimum) situés dans le domaine de la droite B.E.T.

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = (\Delta p + \Delta i) V_0 \quad [4.5]$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \left(\Delta p + \frac{p}{i} \Delta i \right) \frac{1}{V_0} \quad [4.6]$$

$$\Delta (\Delta Q) = RTa \frac{\Delta C}{C} \quad [4.7]$$

La précision de la mesure de ΔQ est très sensible à la quantité de gaz adsorbée et, par conséquent, à la surface totale développée par l'échantillon.

IV.2 GLACE HEXAGONALE Ih

2.1 Adsorption de N_2 et Ar sur différentes poudres fraîches

2.1.1 Rapport de détente à l'Hélium

La connaissance du rapport de détente d'un gaz non adsorbable est nécessaire au calcul des isothermes d'adsorption. Dans le cas de la glace hexagonale, le volume de l'échantillon peut être calculé très précisément à partir de sa masse, ce qui donne la possibilité de détecter la présence de pores fermés non accessibles aux gaz, au sein de l'échantillon (cf. II.2.4.4).

En analysant les étalonnages à l'Hélium effectués systématiquement pour chaque échantillon avant chaque isotherme, on constate que :

- le rapport théorique Re_{th} est toujours inférieur au rapport expérimental Re ;
- la différence entre ces deux rapports dépend nettement de la surface totale de l'échantillon ; une surface élevée ($\sim 50 \text{ m}^2$) donnant un ΔRe d'environ 0,0030 alors qu'un écart inférieur à 0,0002 est mesuré avec les surfaces inférieures à $0,5 \text{ m}^2$.
- lorsque la surface est suffisamment faible pour qu'aucune adsorption ne puisse être décelée ($S < 0,05 \text{ m}^2$), les rapports de détente à l'Azote, à l'Argon et à l'Hélium sont tous identiques au rapport théorique.

Cette différence entre rapport expérimental et rapport théorique signifie que le volume accessible à l'Hélium est supérieur au volume mort du système de $\Delta V = V_d \cdot \Delta Re$

Le rapport théorique étant connu avec une bonne précision ($\Delta Re_{th} < 2 \cdot 10^{-4}$), seule une diffusion de l'Hélium dans le réseau de la glace peut expliquer cette différence. Une valeur minimale de $0,015 \text{ cm}^3$ TPN/g à 77 K et sous 0,25 bar peut être tirée pour la quantité d'Hélium dissoute dans la glace.

Une solubilité de $0,08 \text{ cm}^3$ TPN/g a été mesurée sur une poudre dans les mêmes conditions de température et de pression par Klinger et Ocampo (1983) alors qu'une extrapolation des valeurs de Haas et al. (1971) donne $0,004 \text{ cm}^3$ TPN/g pour un monocristal (Cf. III.2.2).

Ces valeurs confirment l'influence de la surface spécifique sur la quantité d'Hélium ayant diffusé dans la glace pour une durée sensiblement constante. Notre valeur ne correspond donc pas au véritable équilibre de solubilité de l'Hélium. Le rapport de détente théorique calculé semble donc la meilleure mesure du rapport de détente réel d'un gaz insoluble dans la glace.

Néanmoins, le choix entre ces deux rapports n'affecte que très peu les résultats ($\Delta Va < 1 \%$) car elle concerne surtout les échantillons possédant une grande surface spécifique et donc très adsorbants. Lorsque la surface adsorbante est négligeable, la quantité adsorbée, calculée avec l'un de ces rapports (identiques), est nulle à toute pression, aux incertitudes près. Ceci confirme la justesse du rapport de détente théorique et des corrections des gaz réels utilisés.

Par conséquent, le rapport de détente théorique sera utilisé dans les calculs d'adsorption à chaque fois qu'il pourra être calculé. Dans le cas contraire, une correction approximative sera appliquée au rapport expérimental.

A partir des observations précédentes, on peut, en outre, conclure que la porosité fermée des différentes poudres fraîches étudiées dans ce paragraphe, est inférieure à $0,05 \text{ cm}^3$ soit moins de 0,2% du volume de l'échantillon ($\sim 25 \text{ cm}^3$).

Pour les poudres broyées, ce résultat sera confirmé lors de l'étude de leur évolution (§.2.2.2.1).

2.1.2. Poudres broyées

2.1.2.1 Aspect des poudres

Plusieurs échantillons ont été préparés selon la méthode décrite en III.1.3 ou avec une légère variante. Les poudres obtenues sont extrêmement fines, pulvérulentes et sans frittage apparent entre les grains. En microscopie optique les grains montrent un aspect très anguleux et des tailles variant de moins de 5 μ à environ 500 μ , la distribution en nombre ou en masse de ces particules monocristallines n'a pas été étudiée plus précisément.

La persistance après broyage de quelques morceaux de glace de 5 à 10 mm de diamètre ne modifie en rien les caractéristiques de la poudre, seule sa masse totale devra être corrigée en conséquence pour le calcul de sa surface spécifique (en m^2/g).

2.1.2.2 Adsorption à 77 K

Les isothermes des quantités de gaz adsorbées par gramme de glace sont reportées figures 4.1 et 4.2 pour N_2 et Ar respectivement et pour différents échantillons. Ces isothermes sont du type II dans la classification B.E.T. et présentent des différences assez limitées ($< 45\%$ pour un gaz donné) comparé aux autres méthodes existantes [cf. Adamson et al (1967)].

Lors de mesures de désorption aucune hystérésis n'a été observée par rapport aux isothermes d'adsorption. Cependant, les quelques points effectués n'ont concerné que des pressions relatives inférieures à 0,5. De ce point de vue, il n'est pas possible d'exclure l'existence de pores ouverts au sein de ces poudres. Cependant, plusieurs résultats sur l'évolution de ces poudres (§.2.2.2) et sur d'autres types d'échantillons ont permis d'établir que cette porosité éventuelle serait limitée à des rayons supérieurs à 30 Å et ne perturberait donc pas l'adsorption de la première monocouche, à l'étude de laquelle on s'est limité dans cette partie.

Aucune évolution de ces poudres maintenues à 77 K n'est décelable entre deux isothermes mesurées à plus de 10 jours d'intervalle. Les différences observées ne sont donc pas dues à des stades d'évolution différents pour chaque échantillon, mais dépendent plutôt de facteurs liés au broyage comme :

- . l'évaluation de la masse de glace réellement broyée ;
- . l'efficacité du broyage en fonction de la masse de glace à broyer (au-dessus de 35 g l'efficacité chute rapidement) ;
- . les variantes dans la méthode de préparation des échantillons ; en particulier, la manière dont est refroidi le monocristal conditionne son état de contrainte et sa pulvérisation au cours du broyage : un refroidissement lent à l'aide d'un gaz (He) semble améliorer la finesse du broyage de la poudre (+20% [Ech N° 6]), par contre, environ 10 % de la masse du monocristal initial n'est pas atteint par le broyage et reste sous forme de billes de glace de taille comparable à celle des billes d'acier (10 mm).

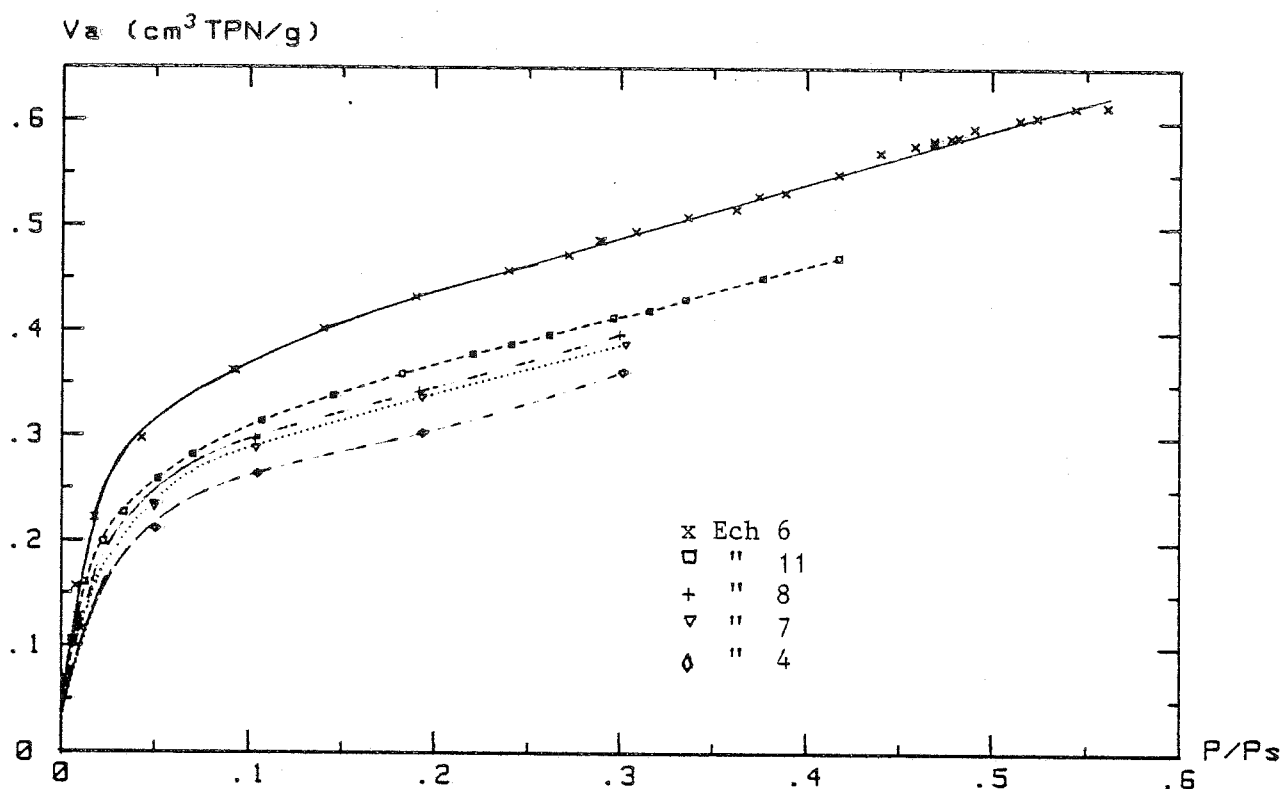


Figure 4.1 : ISOTHERME D'ADSORPTION N_2 (77K) $V_a=f(X)$
sur différents éch. de Glace Ih fraîchement Broyés

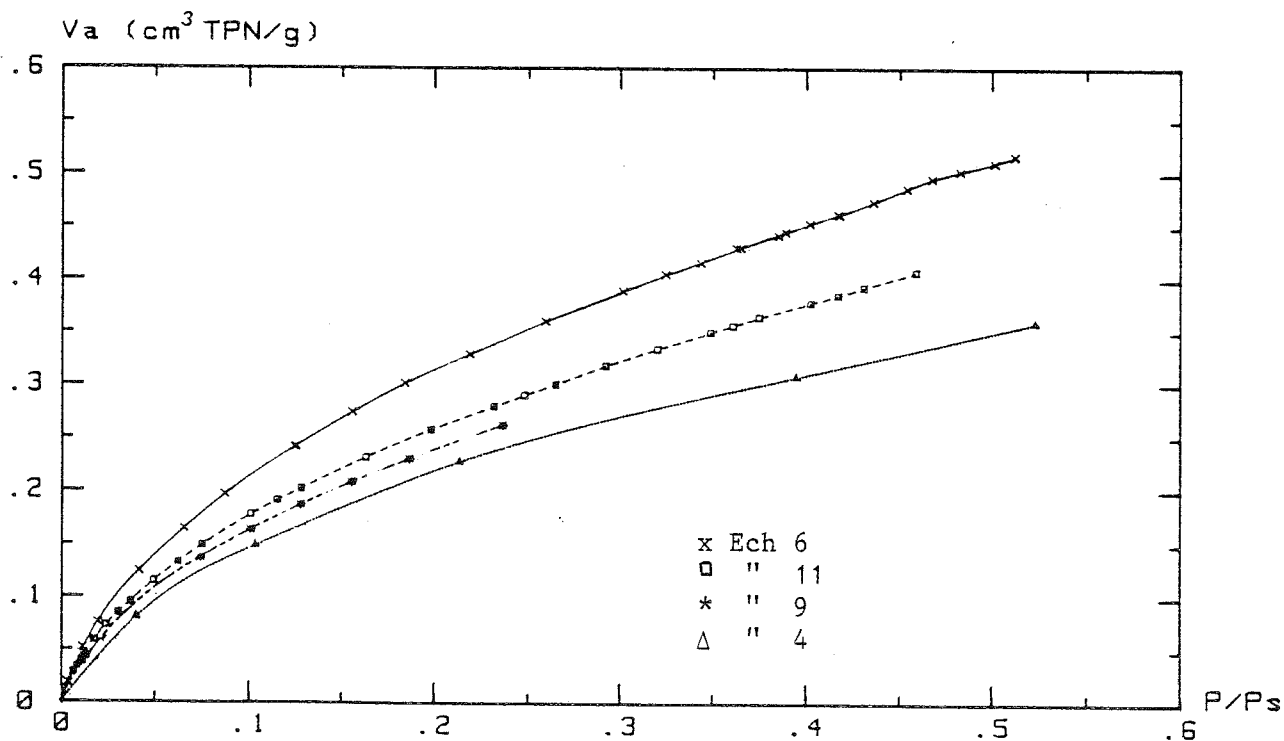


Figure 4.2 : ISOTHERME D'ADSORPTION Ar (77K) $V_a=f(X)$
sur différents éch. de Glace Ih fraîchement Broyés

Malgré ces différences dans les valeurs absolues, les isothermes d'Azote et d'Argon restent dans un même ordre et avec les mêmes écarts relatifs.

Pour pouvoir calculer précisément et sans ambiguïté, les caractéristiques B.E.T. des isothermes, il est nécessaire de déterminer la zone de validité de l'équation B.E.T.

Le tracé de la transformée B.E.T. $Y(X)$ pour N_2 et Ar [Figure 4.3] présente plusieurs zones caractéristiques, facilement discernables lorsque les isothermes sont mesurées avec une grande précision ($\Delta V_a/V_a < 0,5 \%$). Les points situés dans la zone $0,05 < X < 0,25$ pour Ar et $0,03 < X < 0,21$ pour N_2 permettent de tracer une droite à l'intérieur des erreurs expérimentales.

Les tests de validité proposés au paragraphe 1.2. sont bien vérifiés pour ces droites, c'est-à-dire :

. une pression de formation de la monocouche P_0 , tirée de la constante B.E.T. C (eq. [4.1]), comprise dans l'intervalle de mesure : $P_0(N_2) = 0,107$, $P_0(Ar) = 0,219$

. un volume de monocouche calculé égal, à 1 % près, au volume lu sur l'isotherme pour $P = P_0$.

En outre, les valeurs de la chaleur nette d'adsorption ΔQ , calculée à partir de la transformée B.E.T définie précédemment, ne diffèrent pas de plus de 2 % et sont en bon accord avec les valeurs les plus précises trouvées dans la littérature [Adamson et al. (1967, 1970)]. Par contre, la zone de pression réduite, située entre 0,2 et 0,3 fournit des valeurs aberrantes pour ΔQ ; par conséquent, il est nécessaire de se limiter aux pressions relatives inférieures à 0,22 pour le tracé de la droite B.E.T.

En particulier, pour les isothermes obtenues avec une précision beaucoup plus faible ($\Delta V_a/V_a > 5 \%$) la distinction entre ces deux zones n'est plus très nette ; un calcul effectué à partir d'une droite moyenne tracée sur l'ensemble des points de la zone $0,05 < X < 0,3$ fournira des valeurs erronées pour V_0 et ΔQ .

Les valeurs de V_0 , C et ΔQ calculées pour N_2 et Ar à l'aide de la droite B.E.T ainsi que le rapport des volumes TPN des monocouches $V_0(N_2)/V_0(Ar)$ sont réunies dans le tableau ci-dessous.

N°ech	We (g)	Vo (cm ³ /g)		C		ΔQ (J/mol)		$V_0(N_2)$ Vo (Ar)	
		N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar		
4	24,53	0,262	0,226	64,8	12,4	2 680	1 620	1,160	
7	27,45	0,291	/	62,7	/	2 660	/	/	
8	24,05	0,294	/	67,4	/	2 700	/	/	
6	24,5	0,378	0,329	68,7	12,3	2 710	1 610	1,150	
9	27,95	/	0,253	/	12,4	/	1 620	/	
11	24,31	0,317	0,272	66,2	12,7	2 690	1 630	1,165	

Tableau 4.1 - Echantillons de glace lh fraîchement broyée

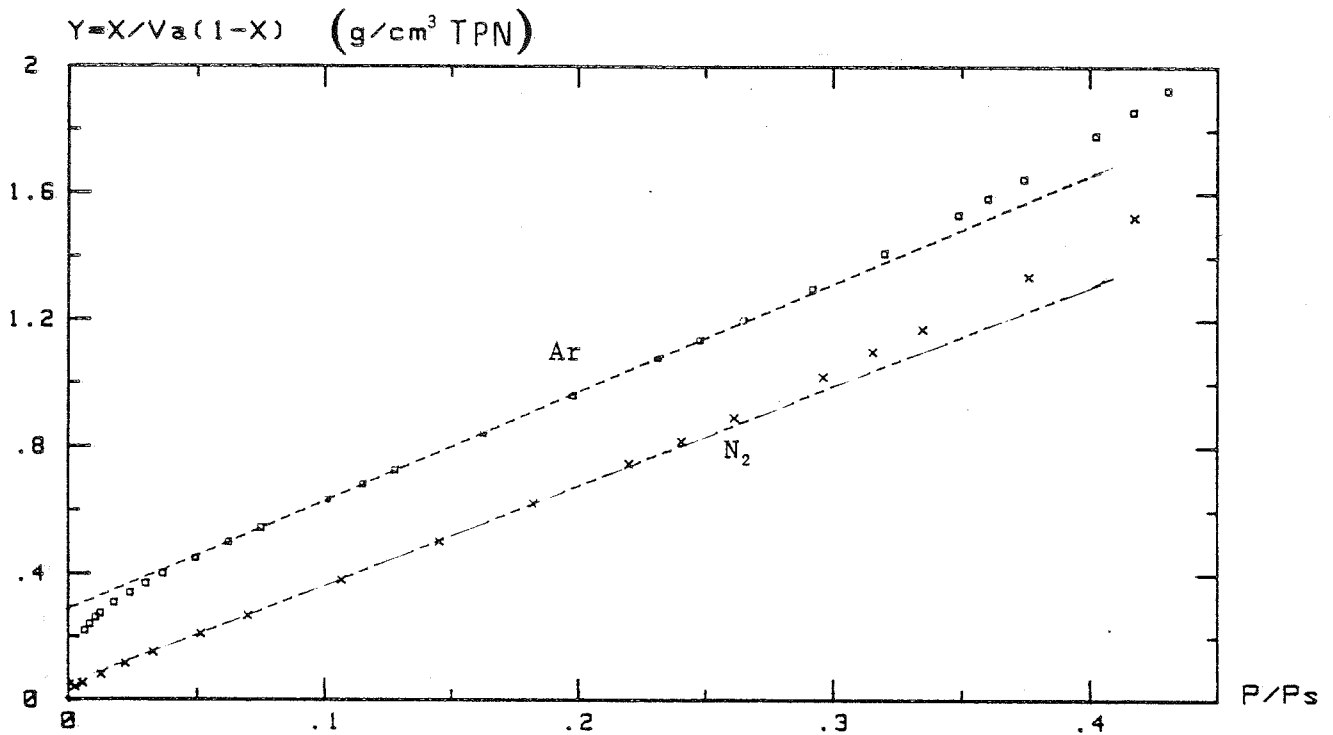


Figure 4.3 : TRANSFORMEE B.E.T. $Y=f(X)$
N₂ et Ar (77K) sur Glace Ih Broyée à 77K (Ech.11)

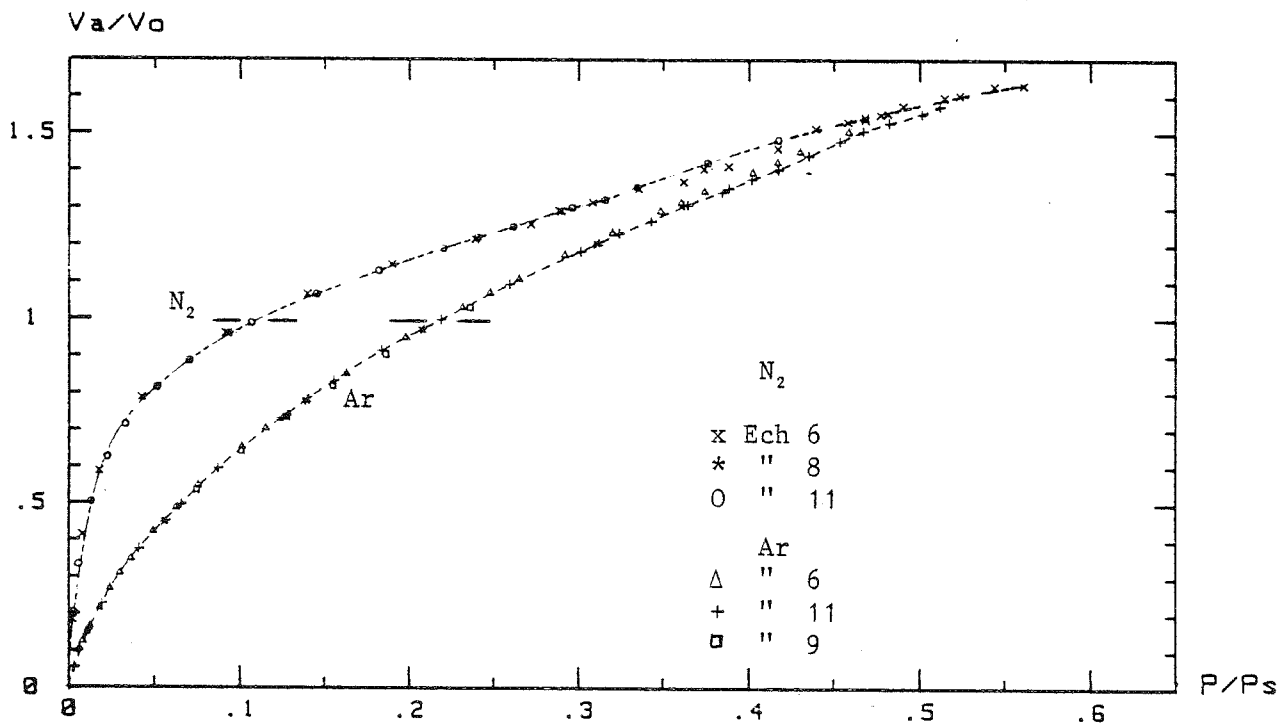


Figure 4.4 : ISOTHERME REDUITE (77K) $V_a/V_o=f(X)$
N₂ et Ar sur différents ech. de Glace Ih fraîchement Broyés

La chaleur nette d'adsorption B.E.T. sur les poudres broyées à 77 K peut être donnée avec une bonne précision :

$$\Delta Q (N_2) = 2\,700 \pm 40 \text{ J/mol} \quad (C = 66 \pm 4)$$

$$\Delta Q (Ar) = 1\,620 \pm 20 \text{ J/mol} \quad (C = 12,5 \pm 0,3)$$

Lorsque l'on trace les isothermes réduites $V_a(X)/V_o$ on constate que les courbes correspondant aux différents échantillons sont confondues ($\Delta V_a/V_o < 1\%$) aussi bien pour N_2 que pour Ar, et ceci malgré une différence de l'ordre de 45 % sur V_o . [Figure 4.4].

De plus, le rapport des volumes T.P.N. de la monocouche $V_o(N_2)/V_o(Ar)$ reste constant et égal à $1,16 \pm 0,01$ pour les différents échantillons fraîchement broyés.

Si l'on considère les encombrements théoriques des molécules d'azote et d'argon adsorbées avec la densité de l'état liquide ou solide, on obtient un rapport théorique des volumes TPN des monocouches égal à 0,85 (ou 0,79 pour l'état solide). Comparé à cela, notre rapport est anormalement grand. Si, l'encombrement de la molécule d'azote est pris égal à $16,2 \text{ \AA}^2$, on calcule une valeur de $18,8 \text{ \AA}^2$ pour l'argon à 77 K. Cette valeur de l'aire moléculaire de l'argon est anormalement grande par rapport à sa valeur théorique de $13,8 \text{ \AA}^2$, mais aussi par rapport à l'ensemble des données de la littérature qui varient entre $13,8$ et $16,6 \text{ \AA}^2$ [Rouquerol (1965)].

L'hypothèse d'une adsorption localisée peut être écartée à cause des faibles valeurs d'énergie d'adsorption. Par contre, des rapports supérieurs à 1 ont déjà été observés sur divers solides [Rouquerol (1965) + références] et sont généralement accompagnés d'une valeur assez faible de la constante B.E.T. de l'argon. En effet, lorsque la chaleur d'adsorption est suffisamment faible, la mobilité latérale de l'adsorbat à la surface tend à empêcher le développement d'une structure organisée et la couche adsorbée ressemble alors plus à un gaz bidimensionnel [Lowell (1979)]. Dans le cas de notre surface, probablement très hétérogène, le concept de film bidimensionnel doit être nuancé.

Le tracé des "courbes caractéristiques" de Polanyi mettent bien en évidence les comportements très différents de l'Azote et de l'Argon adsorbé sur la glace broyée [Figure 4.5].

En effet, si, N_2 et Ar s'adsorbaient tous deux sous la forme d'un "film" liquide, les deux courbes devraient être superposées après translation du facteur B (coefficient d'affinité), sauf éventuellement à basse pression si le solide est polaire (cf. I.4.2.1.). L'écart important observé entre les deux courbes suggère une différence d'état entre l'argon et l'azote adsorbé sur la glace.

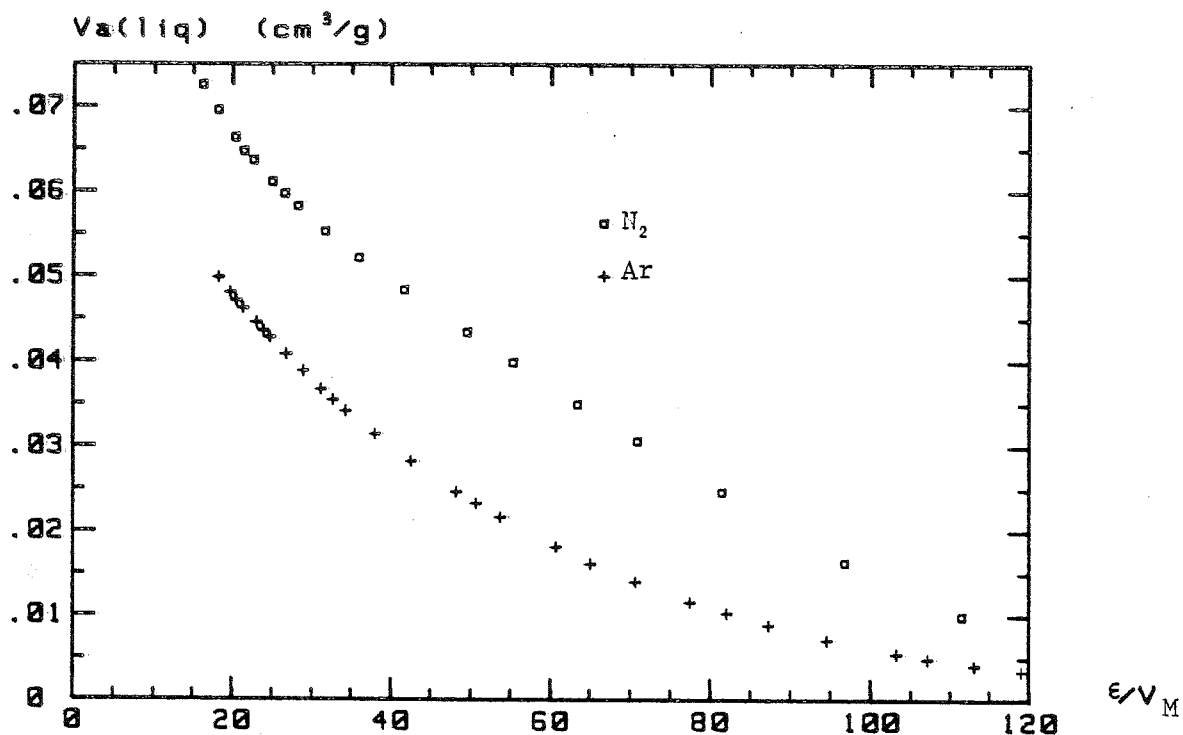


FIGURE 4.5 METHODE DE POLANYI
 $V_a(\text{liq}) = f(RT_a \cdot \text{LOG}(1/X) / V_M)$
 N_2 et Ar (77K) sur Glace Ih Broyée fraîche (Ech.11)

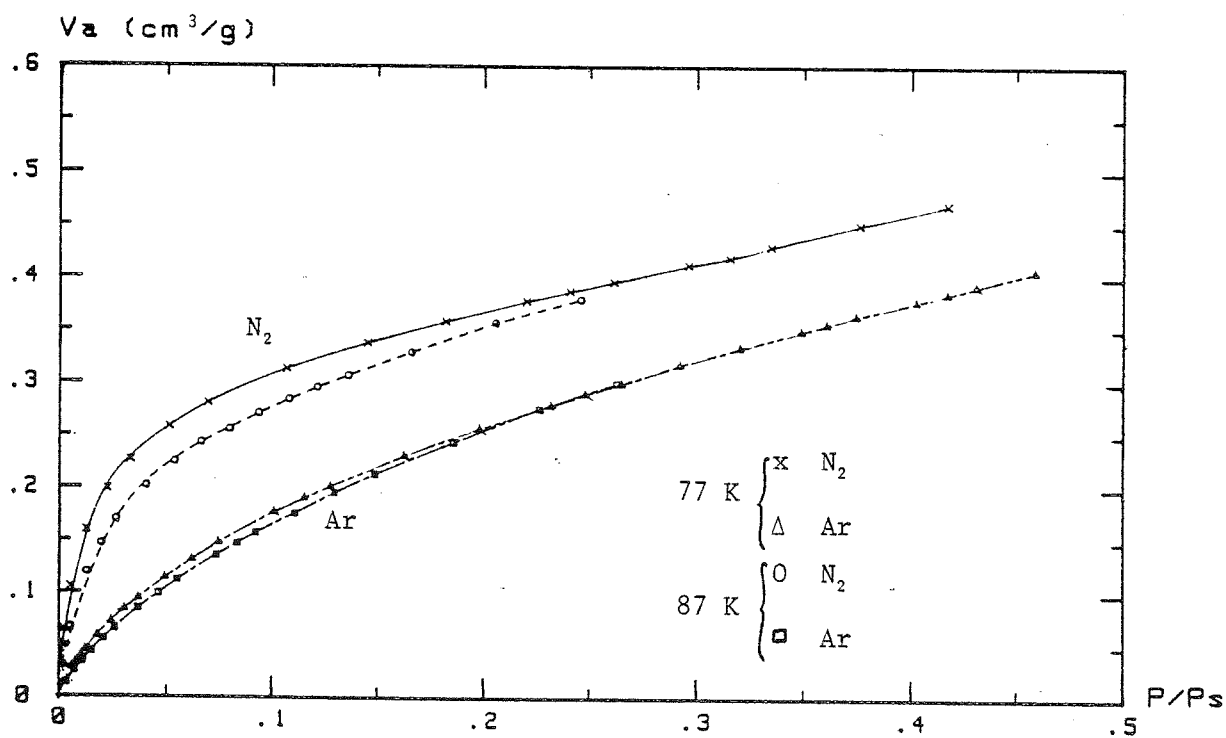


Figure 4.6 : ISOTHERME D'ADSORPTION $V_a = f(X)$
 N_2 et Ar (77K et 87K) sur Glace Ih Broyée fraîche (Ech 11)

Par contre, l'indépendance des chaleurs d'adsorption B.E.T. et des comportements relatifs de N_2 et Ar d'un échantillon à l'autre, permet de supposer que la nature de leur surface est identique malgré les différences observées dans leurs grandeurs extensives : masse, surface spécifique,...

Ce point est important pour l'étude de l'évolution de ces poudres (cf. §. 2.2).

2.1.2.3 Adsorption à 87 K

Des mesures d'adsorption d'Azote et d'Argon ont été effectuées à 77,15 K et 87,1 K sur un même échantillon fraîchement broyé. Une seconde mesure à 77 K a permis de vérifier qu'aucune évolution de la poudre n'a eu lieu durant la mesure à 87 K.

Les isothermes d'adsorption pour ces deux températures sont représentées figure 4.6.

Les valeurs correspondantes de V_0 et ΔQ sont données dans le tableau ci-dessous :

Ech N°11	77 K		87 K	
	N_2	Ar	N_2	Ar
$V_0 (cm^3)$	0,317	0,272	0,304	0,285
$\Delta Q (J/mol)$	2 690	1 630	2 680	1 650
$\frac{V_0 (N_2)}{V_0 (Ar)}$	1,165		1,065	

$$\Delta V_0 = 0,001 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Tableau 4.2 : échantillon fraîchement broyé

L'indépendance de la chaleur nette d'adsorption avec la température est bien vérifiée pour N_2 et Ar.

Par contre, les valeurs de V_0 déterminées par la théorie B.E.T. sont sensiblement différentes à 87 K et varient de façon opposée pour N_2 (- 4 %) et Ar (+ 5 %) par rapport à leur valeur à 77 K.

Pour l'azote, la variation du volume TPN de la monocouche entre 77 K et 87 K correspond au changement de densité de la phase adsorbée si on la considère à l'état liquide ($\Delta \rho_L = - 6 \%$).

Par contre, pour l'Argon, l'augmentation de la quantité adsorbée à la monocouche avec la température peut s'expliquer par une compressibilité du film adsorbé supérieure à celle de l'état liquide. En effet, lorsque la monocouche est "statistiquement" remplie la pression de la phase gazeuse est d'environ 60 mb à 77 K et 240 mb à 87 K ; le film monomoléculaire d'Argon, 30 % moins dense que l'état liquide, subit alors une pression de surface π plus grande à 87 K qu'à 77 K et l'aire moléculaire occupée par la molécule d'argon passe de $18,8 \text{ \AA}$ à 77 K à $17,2 \text{ \AA}^2$ à 87 K (calculé avec $\sigma(N_2) = 16,2 \text{ \AA}^2$).

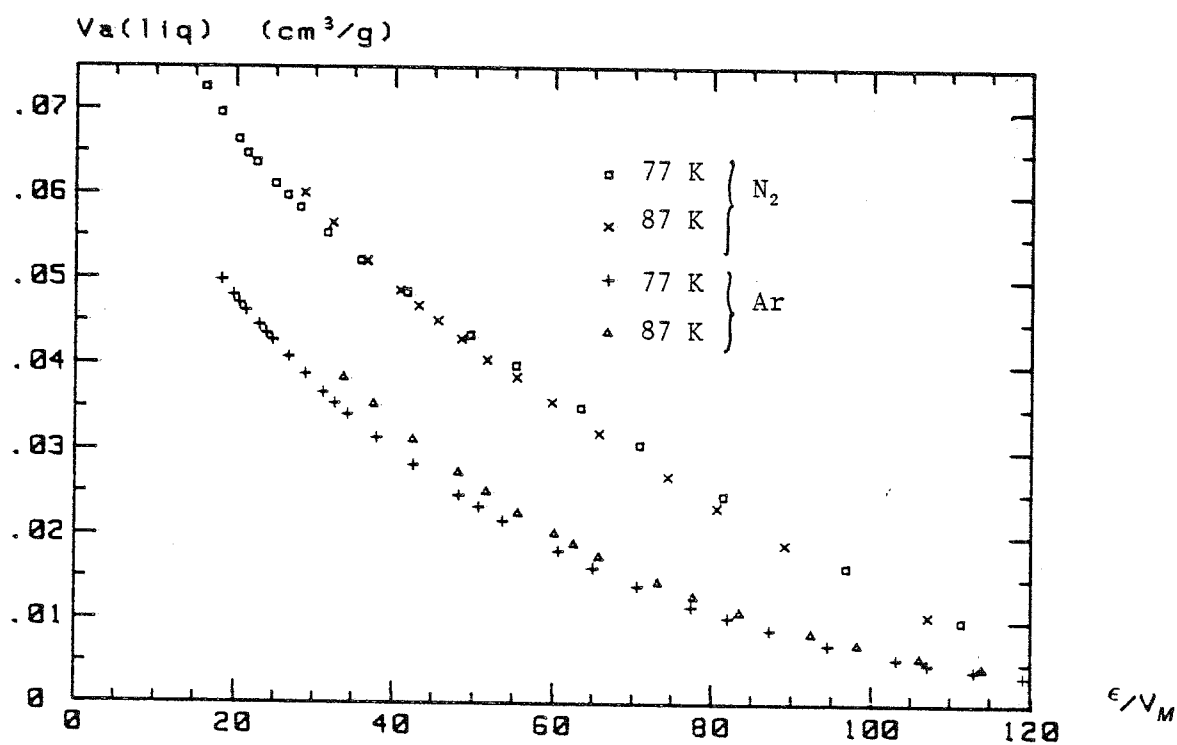


FIGURE 4.7 METHODE DE POLANYI

$$V_a(liq) = f(RT_a \cdot \log(1/X) / V_M)$$

N_2 et Ar (77 & 87K) sur Glace Ih Broyée fraîche (Ech.11)

Ce comportement de l'Argon, plus proche de celui d'un gaz "bidimensionnel" que de celui d'un liquide, est bien illustré par les courbes caractéristiques de Polanyi où l'on n'a pas effectué de corrections de compressibilité [Figure 4.7]. Pour N_2 les courbes sont confondues, comme prévu par la théorie du Potentiel (indépendance du potentiel d'adsorption vis-à-vis de la température), tandis que pour Ar, on observe nettement l'effet de la compressibilité du film adsorbé, c'est-à-dire une variation des quantités de gaz adsorbées dans un volume donné (défini ici par les surfaces équipotentiels \mathcal{E}). On peut estimer la compressibilité de la monocouche sous l'effet d'une pression tridimensionnelle égale à environ $4 \cdot 10^{-2} \text{ bar}^{-1}$.

2.1.2.4 Détermination expérimentale des chaleurs isostériques et des entropies d'adsorption

Les courbes de chaleur isostérique d'adsorption, q_{st} , en fonction du recouvrement $\theta = V_a/V_o$ et les courbes d'entropie différentielle par rapport à l'état liquide, $\Delta S(\theta)$, calculées à partir des isothermes à 77 K et 87 K sont représentées figure 4.8 et 4.9.(cf. 1.3).

Pour l'Argon, une décroissance régulière de la chaleur d'adsorption est observée au cours du remplissage de la monocouche. La variation totale est de l'ordre de 2000 J/mol et la valeur moyenne est en bon accord avec la chaleur d'adsorption calculée à l'aide de la théorie B.E.T. :

$$\Delta Q_{BET} = 1\,650 \text{ J/mol}$$

La différence d'entropie positive, calculée pour l'adsorption de l'Argon sur la glace, montre la plus grande mobilité des molécules d'Argon adsorbées par rapport à celle de l'état liquide et confirme l'idée d'une phase moins dense qu'un film liquide.

Pour l'Azote, l'évolution de la chaleur isostérique avec le recouvrement, montre deux zones distinctes : une première diminution régulière d'environ 1 500 J/mol autour d'une valeur moyenne de 3 800 J/mol a lieu jusqu'à un recouvrement de 80 %, puis une seconde réduction beaucoup plus marquée (2 500 J/mol) intervient autour de la monocouche.

Une chaleur nette moyenne de 3 500 J/mol est calculée à partir de cette courbe pour l'adsorption d'une monocouche d'Azote. Cette valeur est nettement plus élevée que celle déduite à l'aide de la théorie B.E.T. ($\Delta Q_{BET} = 2\,700 \text{ J/mol}$).

Cette différence n'est pas très surprenante car la théorie B.E.T. suppose une chaleur d'adsorption constante pour la monocouche et en calcule la valeur dans un domaine proche de $\theta = 1$. Dans notre cas, la droite B.E.T. de l'Azote ne couvre que le domaine $0,7 < \theta < 1,2$ [cf. Figures 4.3 et 4.4] où la chaleur isostérique chute rapidement, ce qui conduit à une sous-estimation de la chaleur d'adsorption réelle de la monocouche.[Figure 4.8.].

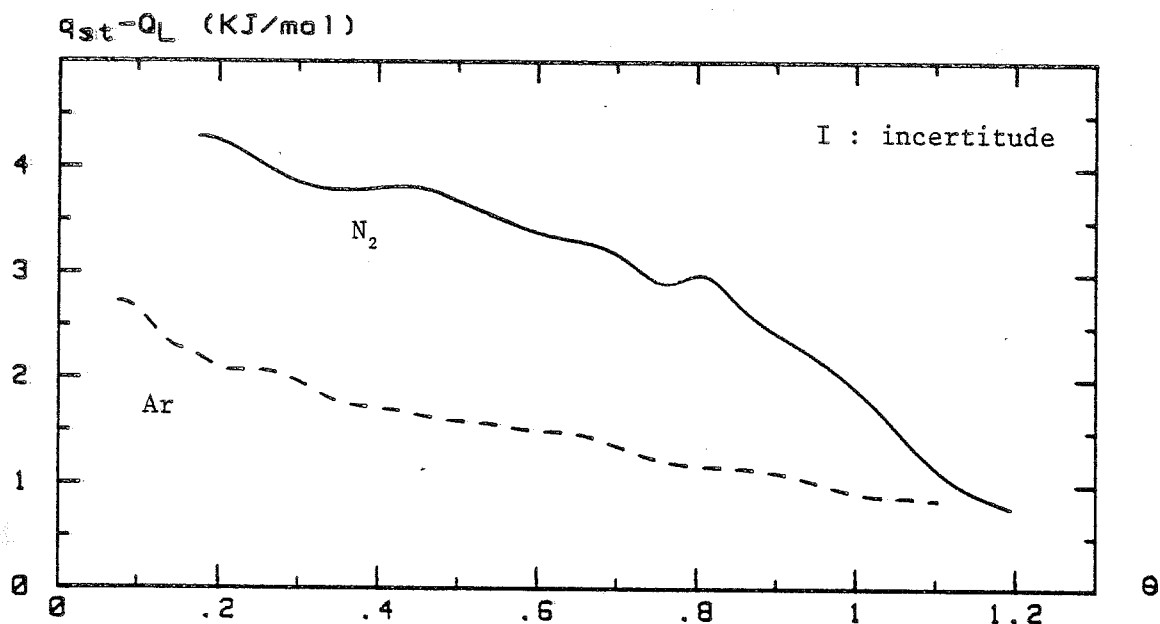


Figure 4.8 : CHALEUR ISOSTERIQUE $q_{st}=f(\theta)$
 N_2 et Ar (77-87K) sur Glace Ih broyée fraîche (Ech.11)

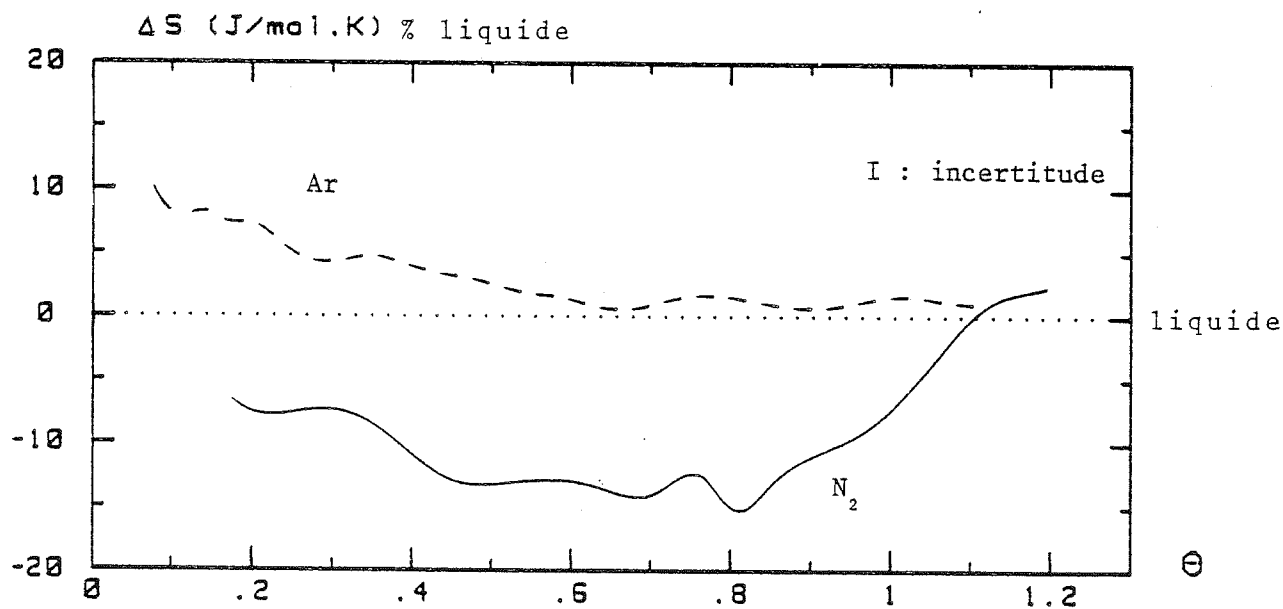


Figure 4.9 : ENTROPIE DIFFERENTIELLE $S=f(\theta)$
 N_2 & Ar (77-87K) Glace Ih broyée fraîche (Ech.11)

La chaleur d'adsorption élevée de l'Azote, comparée à celle de l'Argon ne peut pas s'expliquer en considérant uniquement les interactions de dispersion car la polarisabilité de la molécule d'azote n'est supérieure que de 6 % à celle de la molécule d'argon. Par contre, cette différence ainsi que la valeur fortement négative de l'entropie aux recouvrements inférieurs à 0,8 peuvent être attribuées à l'interaction du moment quadripolaire de la molécule d'Azote avec un champ électrique permanent à la surface du solide. Cette interaction quadripolaire, ajoutée à l'interaction du dipole induit par ce champ électrique, provoque alors une polarisation de la molécule d'Azote et une restriction de certains de ses degrés de liberté.

Lorsque la densité de l'adsorbat approche celle de l'état liquide, les interactions latérales entre molécules d'Azote détruisent progressivement cette polarisation. Cet effet de dépolarisation s'accompagne d'une chute de la chaleur d'adsorption et d'une augmentation de l'entropie du film adsorbé vers une valeur proche de celle de l'état liquide, la participation de la seconde couche accentuant encore ces deux effets. [Figures 4.8 et 4.9].

Les poudres de glaces préparées par broyage mécanique à basse température semblent donc posséder une surface polaire si l'on en juge la contribution importante (50 %) de l'interaction quadripole - champ dipolaire à l'énergie d'adsorption des molécules d'azote. Par conséquent, l'adsorption de l'azote est localisée à bas recouvrement ($\theta < 0,8$) puis tend vers l'état liquide autour de la monocouche.

Le volume de la monocouche correspond donc sensiblement à celui d'un film liquide, sa dépendance avec la température en est une confirmation supplémentaire.

2.1.3. Autres préparations de poudres de glace

2.1.3.1 Introduction

L'étude de l'adsorption des gaz sur des poudres de glace obtenues par différentes méthodes a pour but d'analyser l'influence des processus de formation de la surface sur sa structure, ses interactions avec les gaz et ses propriétés dynamiques.

Elle devrait aussi permettre de séparer les propriétés intrinsèques au "matériau glace" et celles liées aux caractéristiques de la poudre.

Cependant, les très faibles surfaces spécifiques développées par plusieurs de ces poudres ainsi que les difficultés expérimentales rencontrées pour en obtenir une quantité suffisante pour une mesure précise, n'ont pas permis les comparaisons quantitatives escomptées.

Néanmoins, quelques considérations essentiellement qualitatives peuvent être dégagées de ces résultats.

2.1.3.2 Poudre microtomée

Par cette méthode (Cf. II.1.4), on a essayé de préparer une poudre clivée le long de plans atomiques perpendiculaires à l'axe optique (axe C).

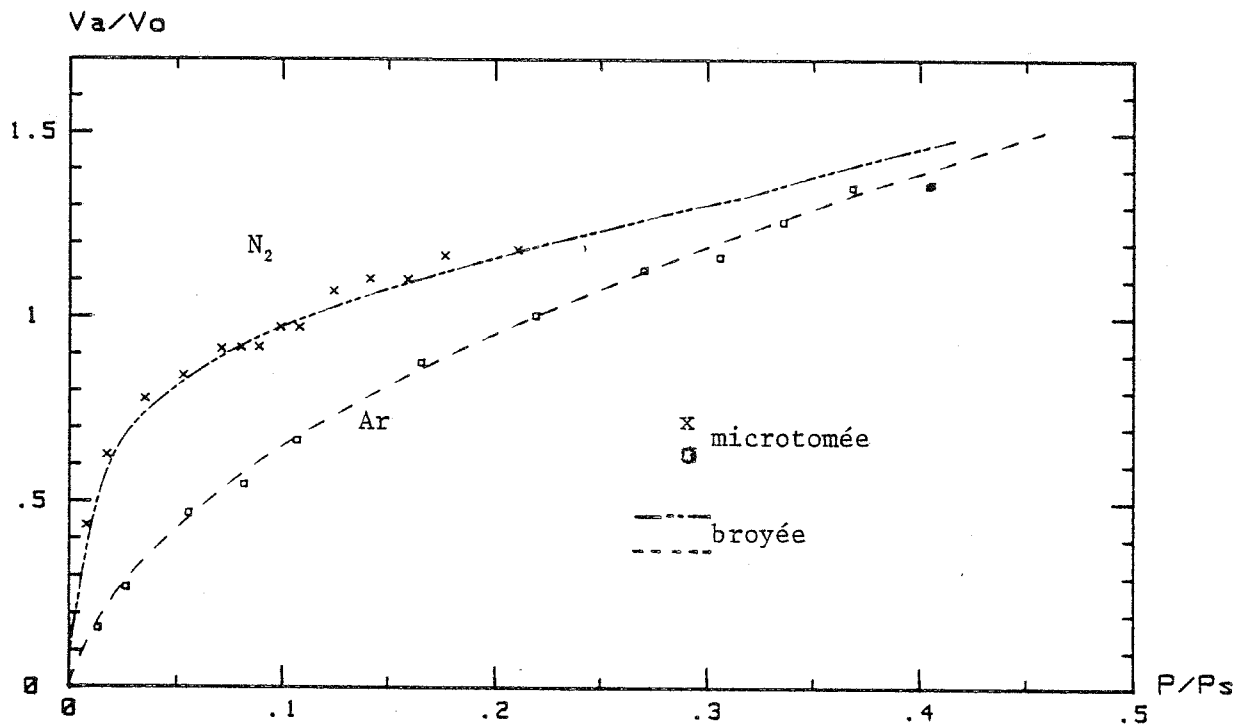


Figure 4.10 : ISOTHERME REDUITE (77K) $V_a/V_o=f(X)$
 N_2 et Ar sur Glace Ih Microtomée à 250K
 Comparaison avec Glace Ih Broyée à 77K

La poudre obtenue, composée de fines paillettes très régulières de plusieurs millimètres de long et de 2 à 4 microns d'épaisseur, possède une densité apparente de l'ordre de 0,05. Cette très faible densité est due au mode de préparation de la poudre et à son stockage en suspension dans l'azote liquide. Cette méthode permet, en outre, d'éliminer complètement le tassement mécanique, contrairement aux poudres broyées.

Les isothermes avec N_2 et Ar donnent des valeurs de chaleur nette d'adsorption B.E.T. ainsi qu'un rapport $V_0(N_2)/V_0(Ar) = 1,15 \pm 0,03$ en bon accord avec les résultats obtenus avec les poudres broyées :

$$\Delta Q(N_2) = 2\,720 \pm 100 \text{ J/mol}$$

$$\Delta Q(Ar) = 1\,640 \pm 50 \text{ J/mol}$$

De plus, les isothermes réduites suivent bien les courbes obtenues pour l'adsorption sur les poudres broyées [Figure 4.10] et ceci malgré la faible précision des mesures, liée à une faible surface totale ($\sim 4 \text{ m}^2$).

La surface spécifique B.E.T, calculée avec une aire moléculaire de N_2 égale à $16,2 \text{ \AA}^2$, est de $0,75 \text{ m}^2/\text{g}$; cette valeur est en bon accord avec la surface géométrique de la poudre calculée à partir de l'épaisseur moyenne e_m des paillettes ($3,0\mu$) :

$$S_g = \frac{2}{\rho_G e_m} = 0,71 \pm 0,05 \text{ m}^2/\text{g} \quad [4.8]$$

où ρ_G est la masse volumique de la glace en g/cm^3 . L'épaisseur moyenne des paillettes (en μ) est calculée à 5 % près à partir de la hauteur de l'échantillon et du nombre de passes effectuées, et correspond à la hauteur de passe du microtome.

En outre, la rugosité de la surface (stries parallèles) augmente cette surface géométrique de 10 à 20%. Cette concordance à $\pm 10 \%$ entre surface géométrique et surface mesurée par adsorption semble confirmer la validité de l'aire moléculaire de N_2 tirée de la densité de l'état liquide ($16,2 \text{ \AA}^2$).

La densité apparente des poudres microtomées étant très faible et chaque paillette étant monocristalline, ces poudres sont très probablement non poreuses. L'accord trouvé avec les caractéristiques d'adsorption des poudres broyées établit l'absence de pores de diamètre inférieur à 50 \AA dans ces dernières (cf. §. I.5 et 6).

2.1.3.3 Glace Ih condensée à $T > 190 \text{ K}$

Les différentes tentatives de condensation de vapeur d'eau sous vide à basse température ($> 190 \text{ K}$) ont donné des poudres apparemment très fines mais ne possédant en fait que des surfaces spécifiques extrêmement faibles ($< 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$). Malgré les fortes pressions de vapeur d'eau utilisées (2 à 10 mb), la condensation à ces températures est très lente à cause de la faible valeur du coefficient de

condensation de la vapeur d'eau au-dessus de 150 K ($\alpha_c \sim 0,05$) et de la mauvaise conductibilité thermique de la glace qui limite l'évacuation de la chaleur dégagée par la condensation.

La condensation en présence d'une atmosphère d'air ou d'azote (~ 1 bar) fournit des échantillons aux formes cristallines beaucoup plus développées.

Les deux échantillons préparés par cette méthode donnent des surfaces spécifiques de l'ordre de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Le premier, condensé à 200 K, présente des feuilles cristallines très fines (quelques dizaines de microns). Le second, condensé vers 210 K et maintenu une quinzaine de jours dans un fort gradient de température (environ 5 K/cm entre 210 et 250 K), présente des cristaux bien développés en forme de "trémies" à base hexagonale.

La différence importante, d'au moins un facteur 10, entre les surfaces spécifiques développées par condensation sous vide et sous atmosphère inerte est probablement due à une croissance isotrope dans le premier cas et à une croissance anisotrope dans le second. Le facteur de forme des cristaux joue alors un rôle prépondérant.

Malheureusement, la mesure précise des isothermes d'adsorption de N_2 et Ar à 77 K sur ces cristaux est entravée par leur faible surface spécifique et les volumes morts importants nécessaires à leur formation.

2.1.3.4 Glace obtenue par changement de phase

Ces échantillons de glace cristalline ont été obtenus par recuit à 195 K de glace amorphe condensée sous vide à 77 K.

Les propriétés de cette glace seront analysées au paragraphe 3.3.2 lors de l'étude de l'évolution des condensats amorphes à haute température.

2.2 Evolution des poudres broyées

2.2.1 Introduction

Les poudres obtenues par broyage de glace monocristalline à 77 K montrent une très grande stabilité à cette température aussi bien sous vide qu'en présence de gaz inerte ou adsorbable. En fait aucune évolution des différentes caractéristiques de la surface de la glace, mesurée à l'aide d'isothermes d'adsorption, n'a été enregistrée après avoir maintenu cette poudre à 77 K durant plusieurs jours.

Par contre, après un séjour à des températures plus élevées, des changements irréversibles interviennent dans les isothermes d'adsorption de N_2 et Ar à 77 K.

Leur évolution a été étudiée sous deux aspects différents : tout d'abord un aspect "statique" où l'on ne s'intéresse qu'aux changements dans les interactions des gaz avec la surface de la poudre sans prendre en compte le facteur temps. Puis, un aspect "dynamique de la surface" avec l'étude des cinétiques d'évolution à différentes températures (de 190 K à 238 K) des caractéristiques de la poudre.

Une description détaillée des méthodes de recuits utilisées est détaillée au chapitre II.3. On en résume cependant le principe : un recuit consiste à porter la température d'un échantillon de glace à une température T_R supérieure à sa température de préparation (77 K) et à la maintenir un temps Δt_R . A la fin de ce temps de recuit, l'échantillon est rapidement replongé à la température de l'azote liquide où une mesure des isothermes d'adsorption d'azote et/ou d'argon est effectuée (l'échantillon n'évoluant plus à cette température).

Les recuits successifs s'effectuent à une même température T_R pour une expérience d'évolution et un échantillon donné. La durée totale passée par la poudre à la température T_R est simplement la somme des durées des recuits successifs.

Les recuits des poudres de glace broyées sont effectuées sous atmosphère inerte d'Azote ou d'Argon pour permettre un équilibre thermique rapide (Cf. II.3.1).

La présence de ces gaz, très faiblement adsorbables à ces températures ($T_R > 190$ K), ne semble pas influencer sur la nature de la surface de la glace et sur ses processus d'évolution. En effet, les quelques échantillons ayant subi une évolution sous vide présentent des caractéristiques d'adsorption identiques à celles des échantillons recuits sous différentes pressions de gaz inerte (N_2 et Ar).

2.2.2 Evolution des interactions gaz-poudre broyée

2.2.2.1 Rapport d'étalonnage

La valeur du rapport d'étalonnage à l'Hélium, mesuré systématiquement à 77 K après chaque recuit, diminue légèrement lors des premiers recuits mais reste toujours supérieur au rapport théorique Re_{th} . Comme il a été démontré au paragraphe 2.1.1, cette variation est probablement liée à une quantité d'Hélium "dissoute" dans la glace d'autant plus faible que la surface spécifique de l'échantillon est faible. (la durée de la mesure restant identique ~ 3mn).

Une légère fermeture de pores pourrait aussi expliquer cette diminution du rapport d'étalonnage. Le volume concerné serait alors très faible ($< 0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$) et n'aurait qu'une influence négligeable sur la mesure de l'évolution de la surface spécifique. En outre, le phénomène n'aurait lieu qu'au début de l'évolution, ce qui est plutôt en opposition avec les mécanismes de fermeture progressive des pores. Dans la suite on utilisera le rapport de détente théorique comme préconisé précédemment (S.2.1.1).

2.2.2.2 Adsorption à 77 K

Si, l'on trace les isothermes d'adsorption à 77 K de l'Azote ou de l'Argon après chaque recuit d'un même échantillon, on constate une diminution irréversible des isothermes absolues $V_a(X)$ [Figures 4.11 et 4.12].

Cette évolution est caractérisée par une réduction progressive du volume V_0 correspondant à une monocouche adsorbée. Par contre, le rapport entre les monocouches d'Azote et d'Argon $V_0(N_2)/V_0(Ar)$ (en cm^3 TPN/g) reste constant et égal à celui de l'échantillon frais, soit 1,16.

De même, la constante B.E.T. et la chaleur nette d'adsorption de ces deux gaz gardent une valeur constante tout au long de l'évolution de ces poudres, et ceci quelquesoit la durée (jusqu'à 2000 H) et la température de recuit (190 à 238 K).

Si, l'on trace maintenant les isothermes réduites $V_a(X)/V_0$ aux différents stades du recuit, on obtient une courbe unique pour chaque gaz (à la précision des mesures près) [Figure 4.13 et 4.14].

La constance des chaleurs nettes d'adsorption et de la forme des isothermes réduites, malgré une forte réduction de capacité d'adsorption, suggère que les interactions entre les gaz et la surface de la glace restent inchangées au cours de l'évolution de la poudre. Seule une grandeur caractéristique de la poudre et liée à la capacité d'adsorption, semble subir l'effet des recuits successifs. La présence de micropores peut être exclue car leur évolution modifierait progressivement les caractéristiques d'adsorption de la monocouche.

La grandeur de la poudre évoluant à haute température est donc vraisemblablement la quantité de surface développée (ou sa surface spécifique).

Les tableaux ci-dessous résument les résultats obtenus aux différentes températures.

Il faut noter que les valeurs de V_0 et ΔQ sont toujours calculées à partir de la même zone de pression relative définie précédemment comme étant la zone de validité de l'équation B.E.T. Pour l'Azote la chaleur d'adsorption B.E.T. n'est calculée qu'à titre de comparaison, la valeur réelle lui étant supérieure d'environ 30 % (Cf. 2.1.2.4).

	t_R mn	N_2		
		V_0 (cm ³ TPN/g)	C	ΔQ (J/mole)
A	0	0,294	67,4	2700
B	46	0,118	68,7	2710
C	93	0,107	65,0	2680
D	588	0,074	62,5	2650
E	1400	0,062	~60,0	~2620
F	5480	0,049	(50,0)	(2500)

Tableau 4.3 - Echantillon N° 8, $T_R = 190,55$ K, $We = 24,05$ g

N.B. Ces mesures ont été faites avec le premier système (à 1 capteur)

	t_R	V_0	N_2		Ar			
			C	ΔQ	V_0	C	ΔQ	$\frac{V_0 N_2}{V_0 Ar}$
	(mn)	(cm ³ TPN/g)		(J/mole)	"		"	$\frac{V_0 N_2}{V_0 Ar}$
A	0	0,378	68,7	2710	0,329	12,3	1610	1,15±0,01
B	18	0,134	71,2	2735	0,116	12,2	1605	1,155
C	37	0,113	66,7	2695	0,099	11,9	1590	1,145
D	169	0,081	65,3	2680	/	/	/	/
E	360	0,070	74,6	2760	/	/	/	/
F	735	0,062	69,9	2725	/	/	/	/
G	1495	0,054	75,2	2770	/	/	/	/
H	3080	0,048	73,7	2750	0,042	12,8	1630	1,15
J	5690	0,041	65,1	2680	0,036	12,2	1605	1,14
K	9150	0,037	72,3	2745	0,033	12,1	1600	1,15
L	16020	0,033	77,0	2780	0,029	13,1	1650	1,14
M	28250	0,029	69,2	2720	0,026	13,3	1660	1,14
N	48250	0,026	79,3	2800	0,023	11,7	1575	1,13±0,04

Tableau 4.4 - Echantillon N° 6, $T_R = 195,45$ K, $We = 24,50$ g

	t_R (mn)	V_0 (cm ³ TPN/g)	Ar	
			C	ΔQ (J/mole)
A	0	0,253	12,4	1620
B	12	0,072	12,9	1640
C	30	0,058	12,8	1635
D	75	0,047	12,0	1590
E	225	0,035	12,8	1635
F	575	0,029	12,1	1600
G	1425	0,024	12,6	1625
H	3630	0,019	12,0	1590
J	9175	0,015	13,1	1650
K	23150	0,012	13,2	1655

Tableau 4.5 - Echantillon N° 9, $T_R = 213,15$ K, $We = 27,95$ g

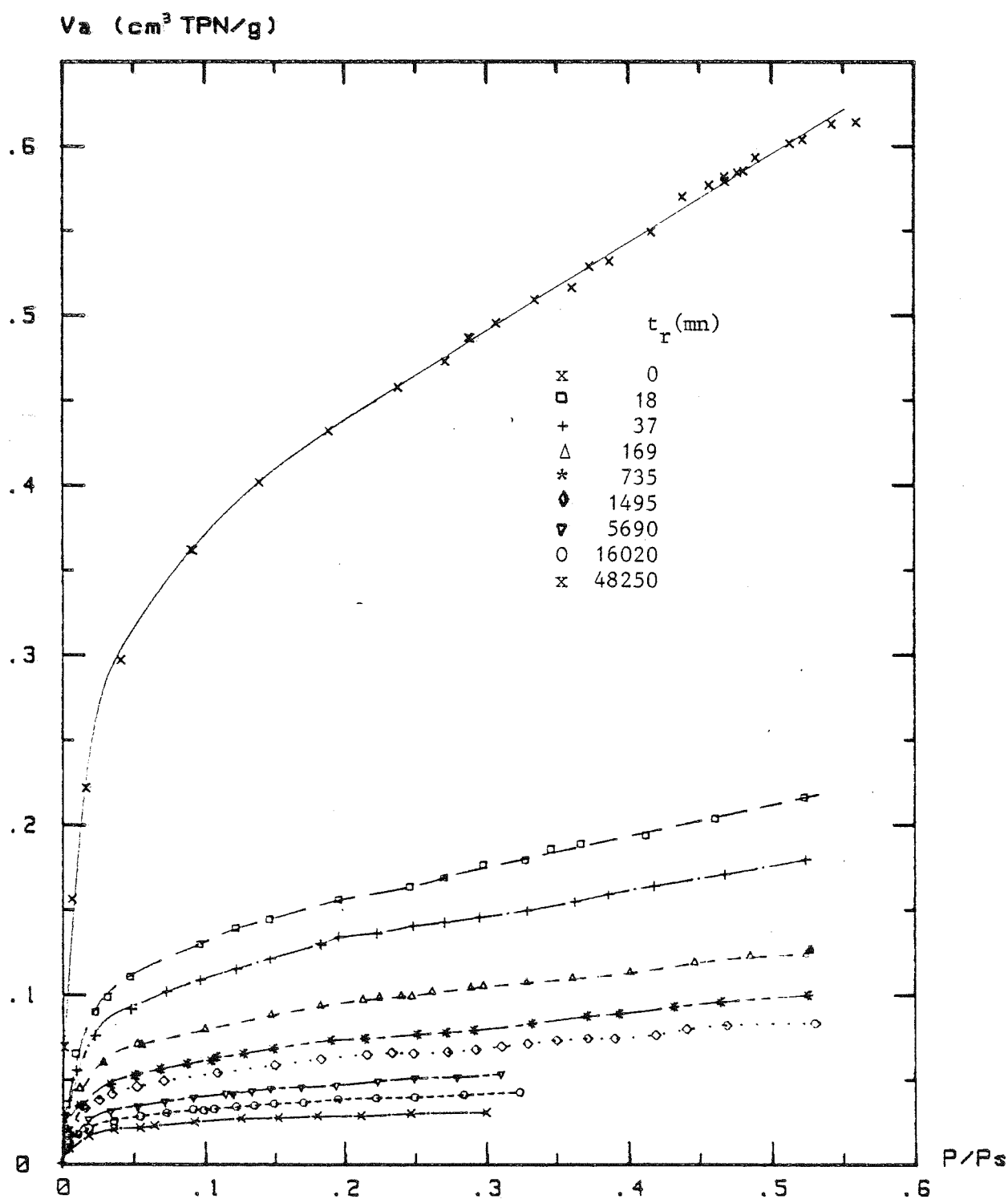


Figure 4.11 : ISOTHERME D'ADSORPTION N₂ (77K) $V_a=f(X)$
 Glace Ih Broyée à 77K , Résultats successifs à 195.45K (Ech.6)

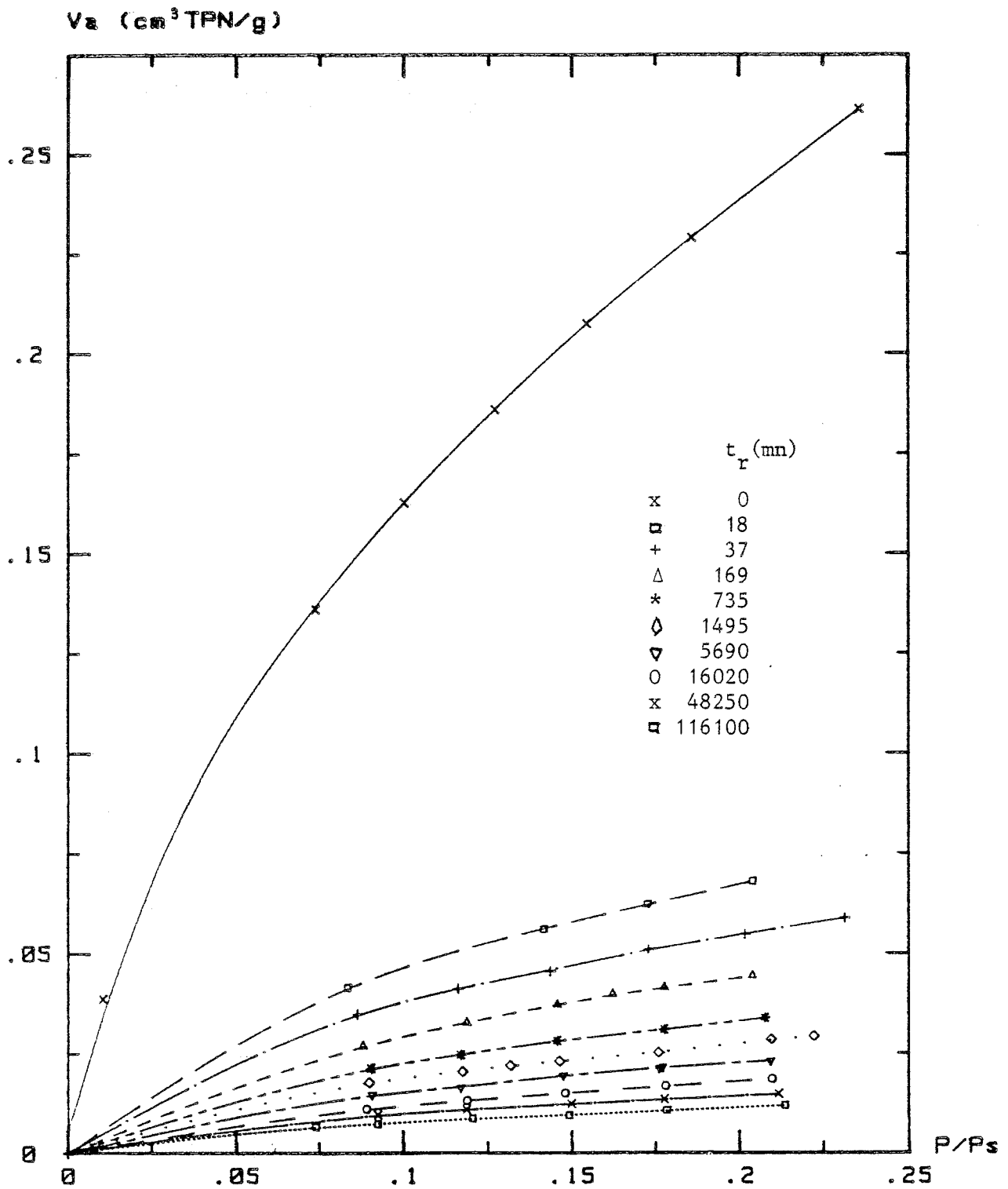


Figure 4.12 : ISOTHERME D'ADSORPTION Ar (77K) $V_a=f(X)$
 Glace Ih Broyée à 77K , Résultats successifs à 213.15K (Ech.9)

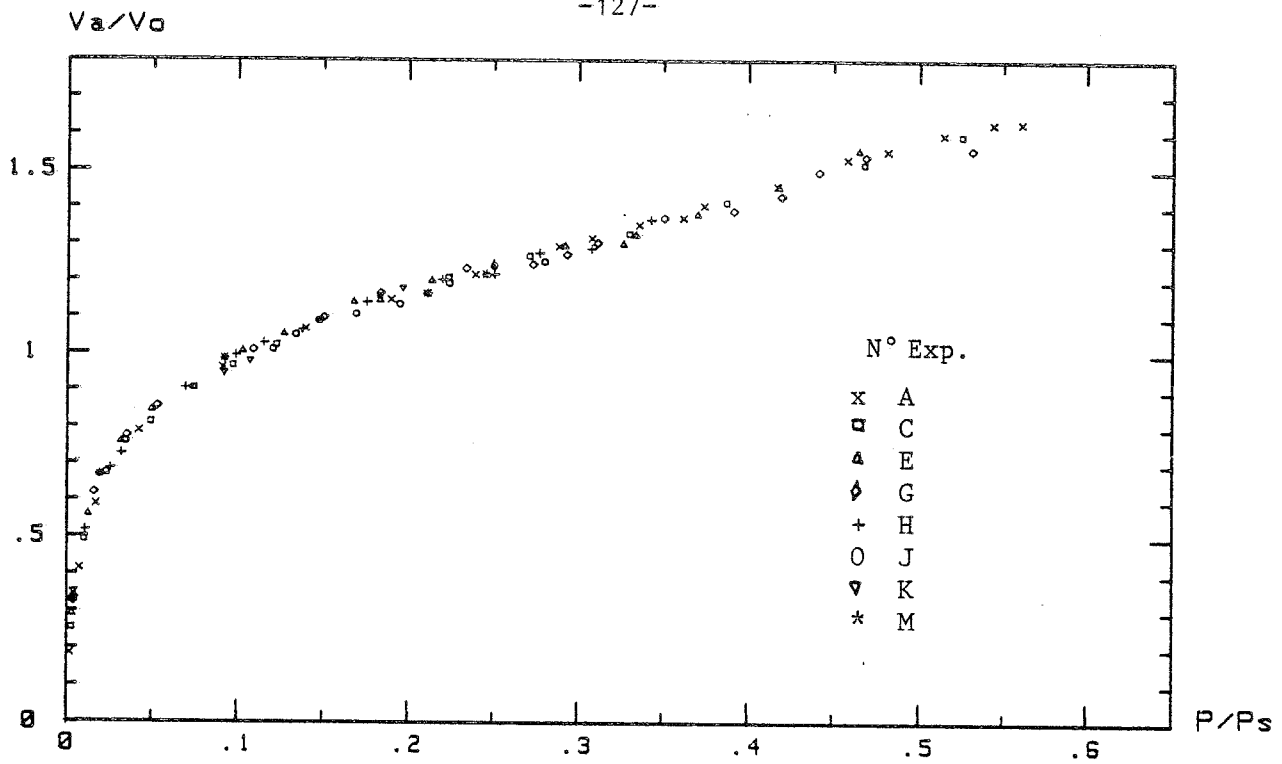


Figure 4.13 : ISOTHERME REDUITE N_2 (77K) $V_a/V_o=f(X)$
Glace Ih Broyée à 77K , recuite de 0 à 500H (195.45K)(Ech 6)

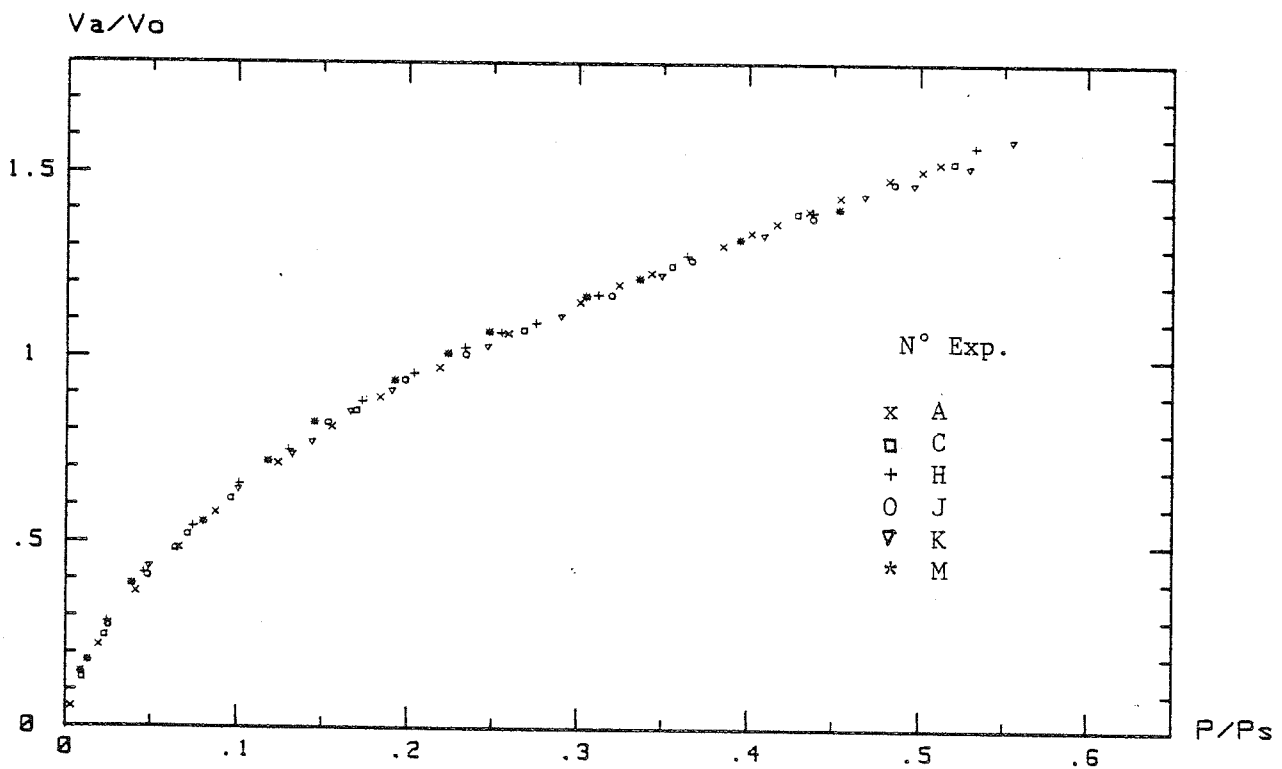


Figure 4.14 : ISOTHERME REDUITE Ar (77K) $V_a/V_o=f(X)$
Glace Ih Broyée à 77K , recuite de 0 à 500H (195.45K)(Ech 6)

2.2.2.3. Adsorption à 87 K

Des mesures d'adsorption de N_2 et Ar ont été effectuées à 77,15 K et 87,1 K sur un échantillon recuit 13 minutes à 190 K. Leurs isothermes d'adsorption sont représentées figure 4.15 et les valeurs de V_0 et ΔQ correspondantes sont données dans le tableau ci-dessous :

Ech. N°11	77 K		87 K		
	N_2	Ar	N_2	Ar	
V_0 (cm ³ /g)	0,134	0,115	0,128	0,119	$\pm 0,001$
ΔQ (J/mol)	2715	1685	2720	1675	± 50
$V_0(N_2)/V_0(Ar)$	1,165		1,075		$\pm 0,01$

Tableau 4.6 : Echantillon broyé, recuit 13 minutes à 190 K

Les remarques que l'on peut faire sur la constance de ΔQ et sur les variations de V_0 avec la température sont semblables à celles faites précédemment avec l'échantillon frais (§. 2.1.2.3). De plus, les isothermes réduites pour l'échantillon recuit sont identiques à celles de la poudre fraîchement broyée [Figure 4.16].

D'autre part, les courbes de chaleur isostériques $q_{st}(\theta)$ et d'entropie différentielle d'adsorption $\Delta S(\theta)$ montrent des comportements semblables avant et après recuit de l'échantillon [Figures 4.17 et 4.18].

Ce résultat tend à confirmer l'invariabilité des interactions gaz-glace au cours de l'évolution de ces poudres. Et, par conséquent, la nature de la surface de la glace (liaisons atomiques, polarité,...) ne serait pas modifiée par un séjour à plus haute température (< 238 K). L'évolution de la capacité d'adsorption de ce type de poudre sans modification notable de ses propriétés d'adsorption conduit à supposer que seules l'étendue et l'hétérogénéité de sa surface évoluent. Malheureusement, le calcul des chaleurs isostériques nécessite une grande précision des mesures, ce qui le limite aux surfaces spécifiques élevées. Il est donc difficile de confirmer la constance de cette grandeur au cours des recuits. Néanmoins, l'invariabilité de la forme des isothermes réduites permet de supposer qu'il doit en être ainsi [Cf. Figures 4.13 et 4.14].

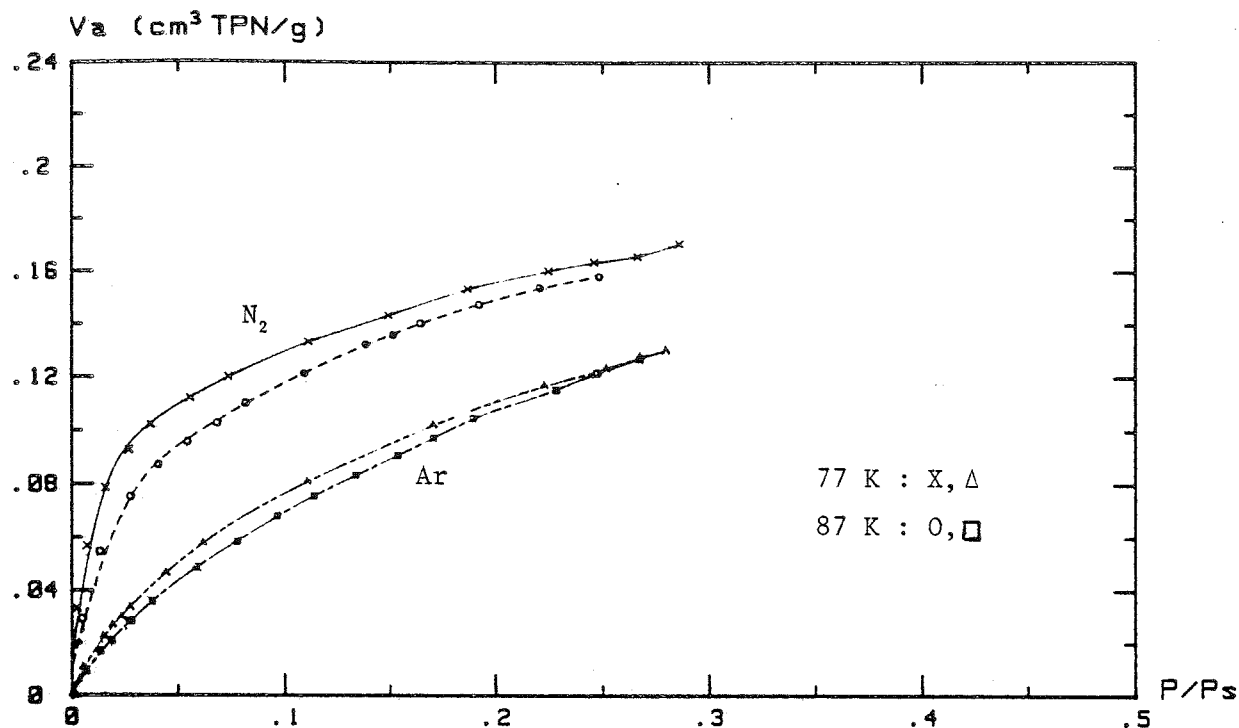


Figure 4.15 : ISOTHERME D'ADSORPTION $V_a=f(X)$
 N_2 et Ar (77 & 87K) sur Glace Ih Broyée, recuite à 190K (Ech 11)

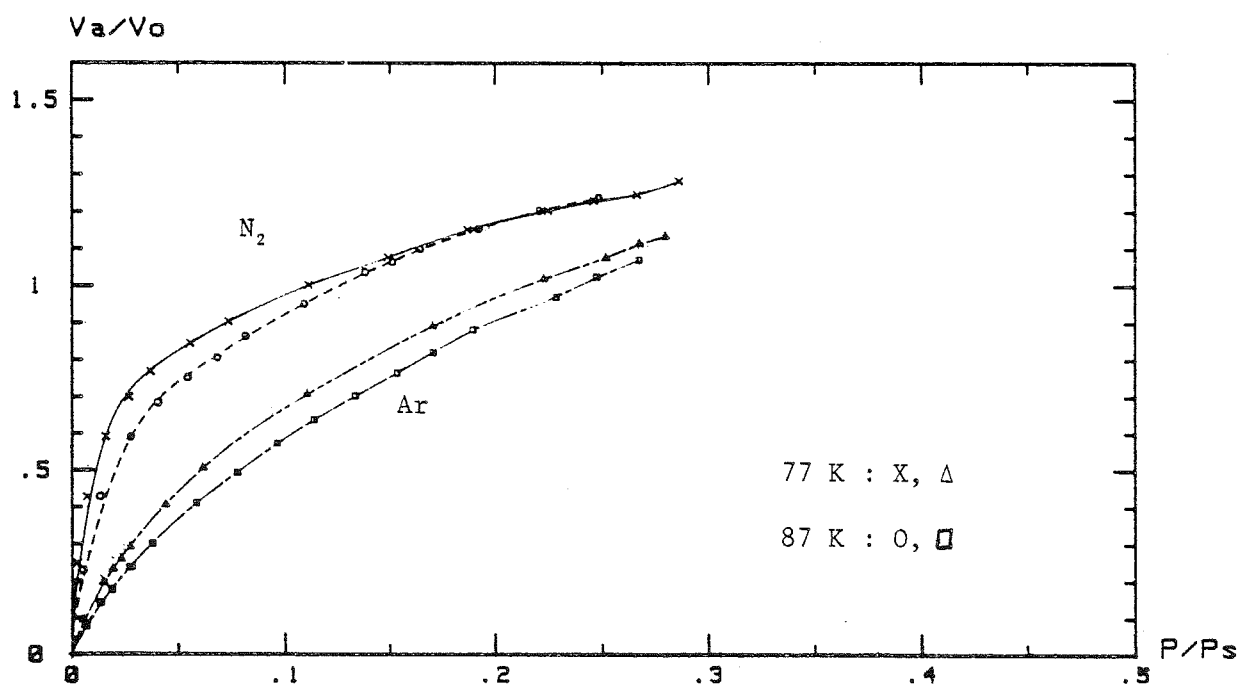


Figure 4.16 : ISOTHERME REDUITE $V_a/V_o=f(X)$
 N_2 et Ar (77K & 87K) sur Glace Ih Broyée, recuite à 190K (Ech 11)

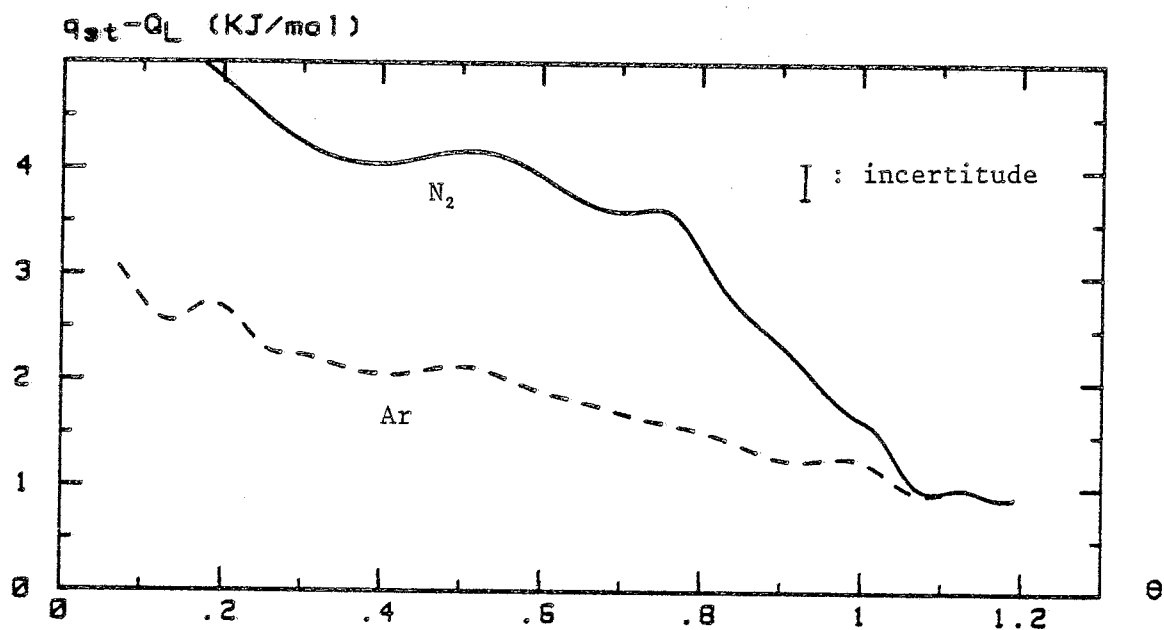


Figure 4.17 : CHALEUR ISOSTERIQUE $q_{st}=f(\theta)$

N_2 et Ar (77-87K) sur Glace Ih broyée recuite (Ech.11)

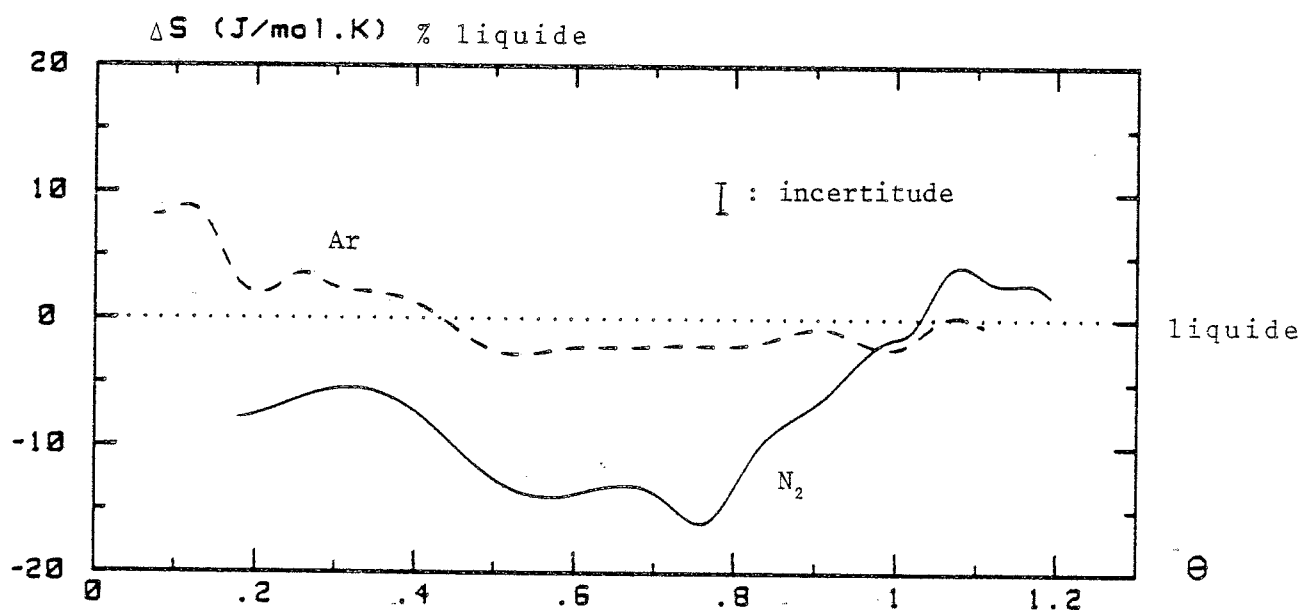


Figure 4.18 : ENTROPIE DIFFERENTIELLE $S=f(\theta)$

N_2 & Ar (77-87K) Glace Ih broyée recuite (Ech.11)

2.2.2.4 Evolution de la poudre

Lorsque l'on examine les échantillons de glace à la fin d'une expérience de recuit, on constate que la poudre, initialement très pulvérulente, se trouve sous la forme d'un bloc de particules de glace frittées.

Ce bloc possède une cohésion qui dépend du degré d'avancement du recuit, D_R , défini par le rapport de la surface spécifique initiale sur la surface mesurée au temps t (ce rapport est donné directement par $V_0(t=0)/V_0(t)$).

On a testé "à la main" et évalué empiriquement la résistance de trois échantillons ayant des degrés d'avancement très différents : Pour $D_R \sim 2,5$ l'échantillon a déjà une consistance mais reste friable.

Pour $D_R = 6$ on a un bloc cassant et pour $D_R = 17$ sa résistance est environ 10 fois plus faible que pour un bloc de glace monocristallin. La résistance mécanique semble donc augmenter rapidement avec le degré d'avancement du recuit. Une autre constatation intéressante concerne la porosité fermée. En effet, celle-ci reste négligeable, sinon inexistante malgré l'importante réduction de surface (§. 2.2.2.1.) . Le simple frittage d'une poudre constituée de particules sensiblement régulières peut difficilement rendre compte d'une telle évolution de surface sans la moindre fermeture de pores.

Une part importante de la diminution de surface serait donc due à un "lissage" des hétérogénéités de la surface des particules, l'autre facteur étant un frittage local entre ces particules de glace.

Le mécanisme à la base de l'évolution de la surface est donc probablement une simple diffusion de molécules H_2O tendant à stabiliser et à uniformiser la surface des poudres broyées à basse température.

L'étude dynamique de cette évolution est nécessaire pour préciser la nature du mécanisme.

2.2.3 Dynamique de l'évolution des poudres

2.2.3.1 Méthode de mesure

Les résultats sur l'adsorption des gaz ont montré que l'interaction gaz-glace reste inchangée au cours de l'évolution des poudres et que seules les valeurs extensives, comme l'isotherme absolue $V_0(X)$ ou le volume de la monocouche V_0 sont modifiées. Ces grandeurs sont reliées directement à une grandeur caractérisant la poudre comme sa surface spécifique : S_w

$$S_w = 0,2687 V_0 \sigma \text{ (m}^2\text{/g)} \quad [4.9]$$

où σ est l'aire occupée par une molécule adsorbée (en \AA^2). Il est donc possible de suivre la cinétique d'évolution de la surface de la poudre grâce à la mesure de V_0 en fonction du temps.

Cependant, la détermination de l'équation de la droite B.E.T. est nécessaire au calcul de V_0 , ce qui augmente sensiblement l'erreur sur sa mesure comparée à l'incertitude sur l'isotherme d'adsorption $V_a(X)$. Il est donc préférable d'enregistrer directement l'évolution de la poudre à partir de la quantité de gaz adsorbée V_a à une pression réduite donnée X ; il suffit alors de diviser cette valeur par le recouvrement $\theta_X = V_{aX}/V_0$, donné par les isothermes réduites des figures 4.13 et 4.14, pour retrouver la valeur de V_0 . Si différents gaz (N_2 ou Ar) sont utilisés, il est alors nécessaire de ramener toutes les valeurs à un même gaz en utilisant le rapport entre les volumes des monocouches calculé précédemment :

$$\frac{V_0(N_2)}{V_0(Ar)} = 1,16$$

On peut aussi se ramener à une valeur de la surface spécifique en utilisant les aires moléculaires déterminées précédemment pour chacun des gaz. On préférera cette dernière grandeur car elle a l'avantage d'être indépendante du gaz utilisé une fois les aires moléculaires déterminées.

Cette méthode de suivi de l'évolution de la surface à partir de la quantité adsorbée à pression constante est valable uniquement lorsque les isothermes réduites sont identiques tout au long de l'évolution et lorsque les volumes de la monocouche restent dans un rapport constant pour les différents gaz utilisés.

Pour obtenir la meilleure précision il est nécessaire de choisir une pression réduite comprise dans la zone B.E.T. ($0,05 < X < 0,20$). Quatre à cinq points situés dans cette zone suffisent pour tracer la droite B.E.T.

Il est alors possible de déterminer le volume adsorbé à pression constante V_{aX} sans perte de précision en interpolant la droite B.E.T. $Y(X)$ et en effectuant la transformée inverse :

$$V_{aX} = \frac{X}{Y_X (1-X)} \quad [4.10]$$

L'incertitude sur la durée du recuit a été évaluée à une minute au paragraphe II.3.2.

2.2.3.2 Cinétiques d'évolution

L'évolution des poudres broyées a été suivie à trois températures (190,55 K - 195,45 K - 213,15 K) pour des durées variant de 10 minutes à plus de 1000 heures. Plusieurs mesures ont été faites sur une gamme de température plus étendue (190 à 238 K) mais avec un nombre de points plus restreints (1 ou 2 recuits).

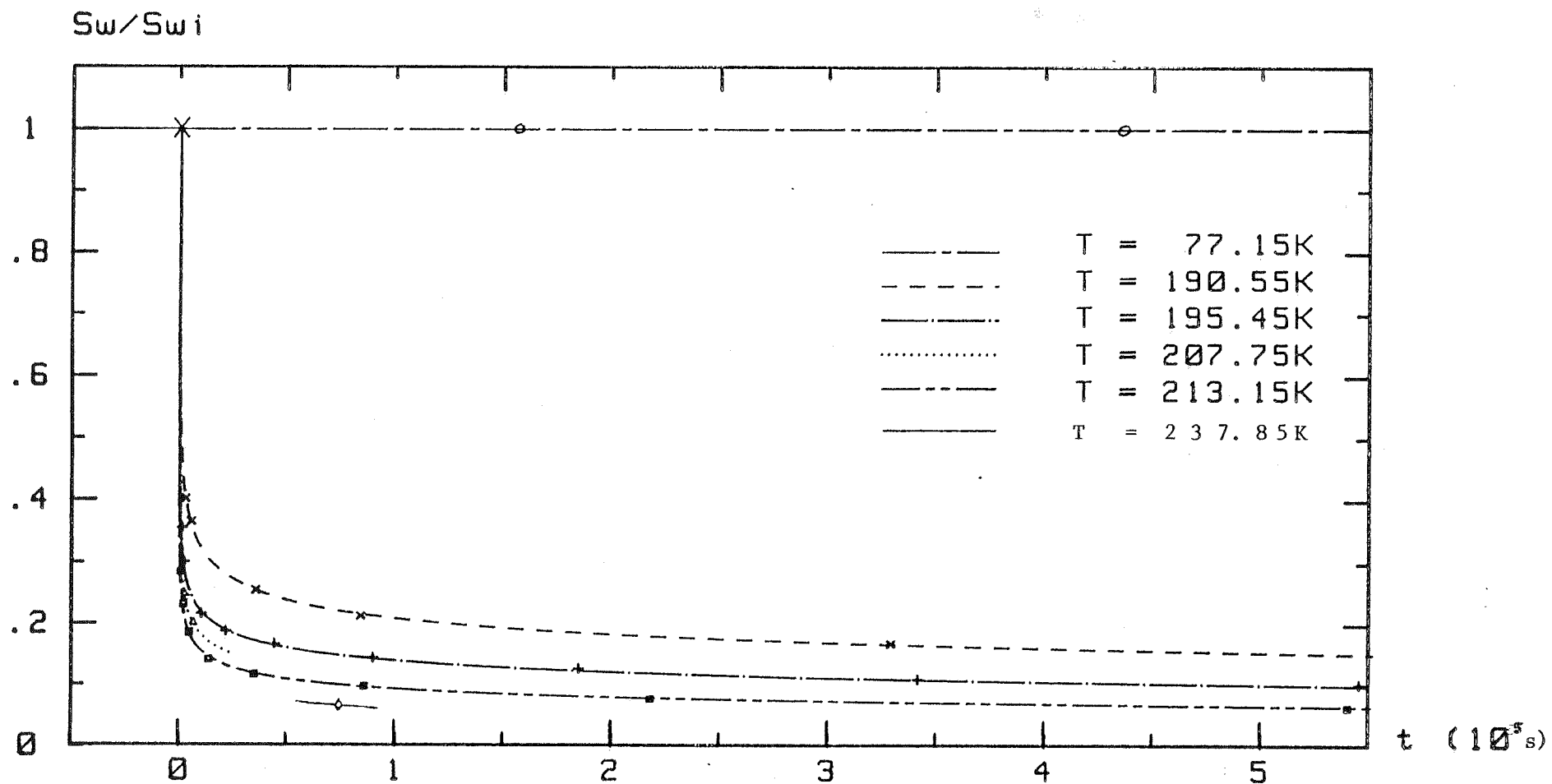


Figure 4.19 : CINETIQUES D'EVOLUTION $Sw/Swi=f(t)$
 Glace Ih Broyée à 77K , Recuite à différentes Temperatures

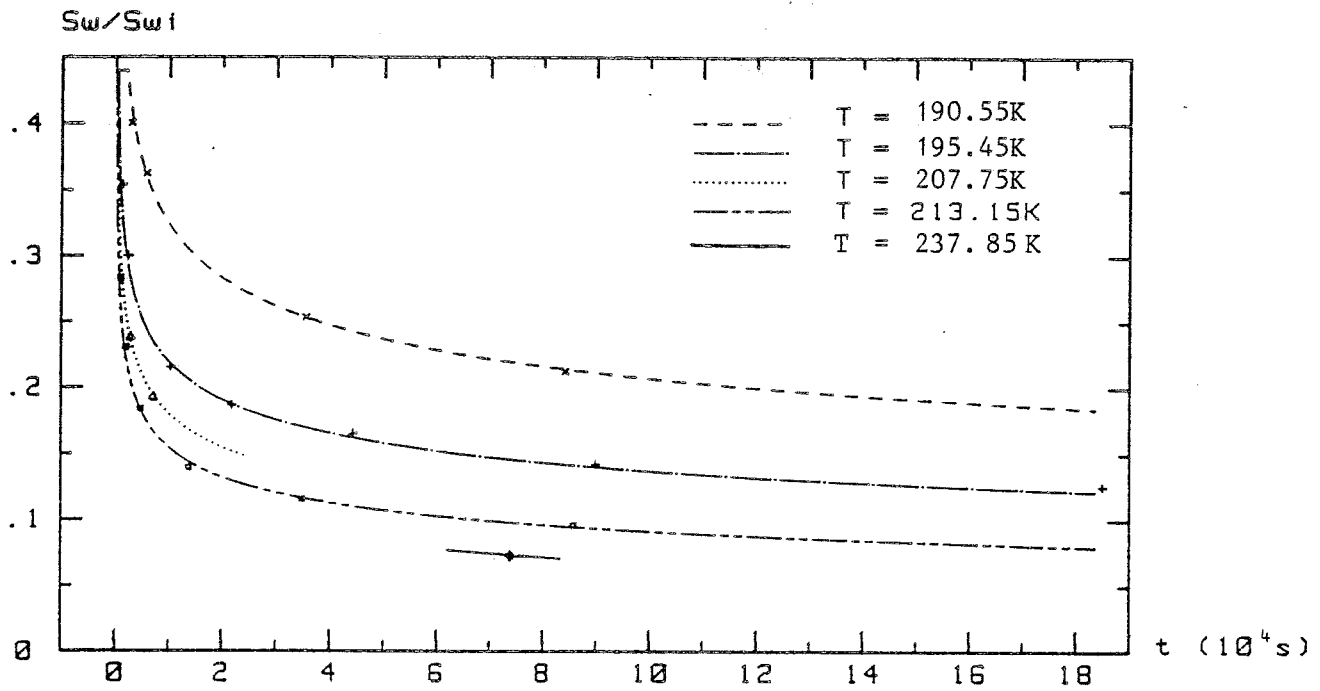


Figure 4.20 : CINETIQUES D'EVOLUTION $Sw/Swi=f(t)$
Glace Ih Broyée à 77K , Recuite à différentes Temperatures

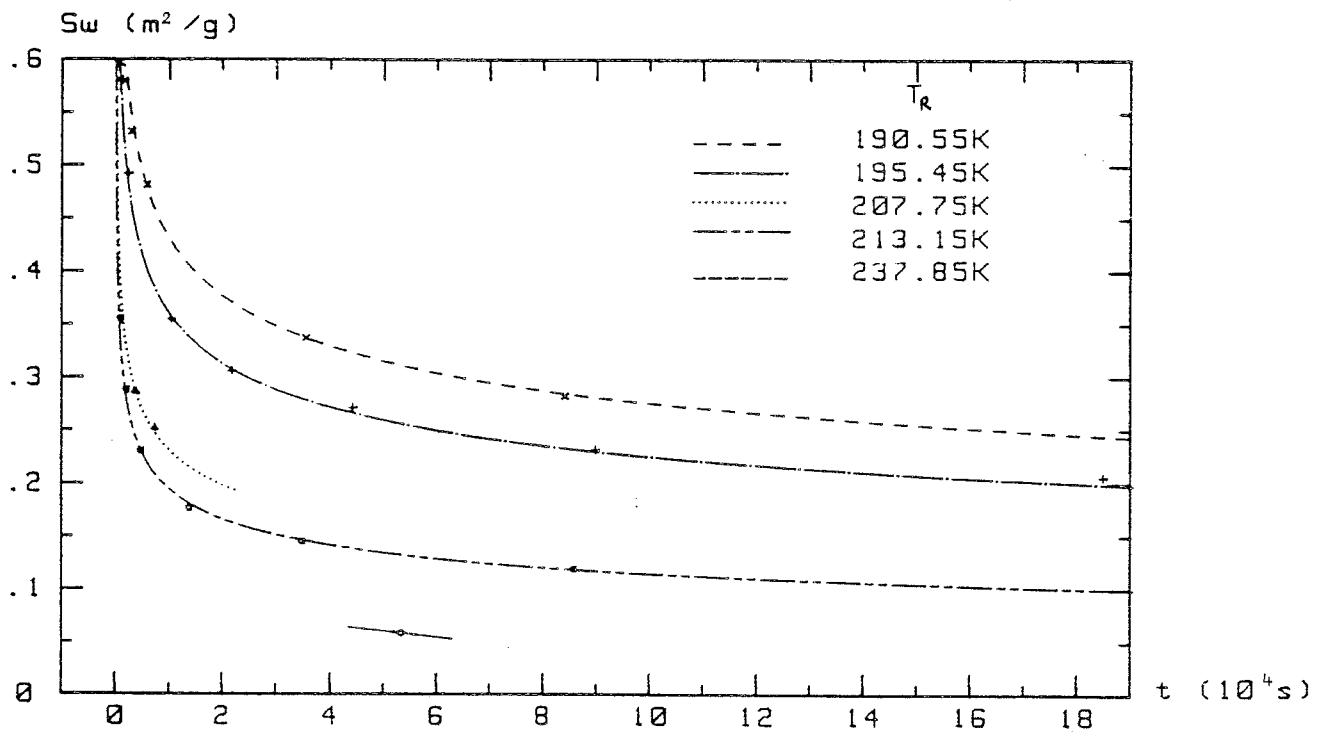


Figure 4.21 : CINETIQUES D'EVOLUTION $Sw = f(t)$
Glace Ih Broyée à 77K , Recuite à différentes Temperatures

Des cinétiques d'évolution réduites aux conditions initiales : $\frac{S_w(t)}{S_w(t=0)} = f(t)$ peuvent être

tracées directement à partir du volume adsorbé puisque :

$$\frac{S_w(t)}{S_w(t=0)} = \left[\frac{V_a(t)}{V_a(t=0)} \right]_x \quad [4.11]$$

quelque soit le gaz et la pression réduite utilisée.

Les cinétiques absolues $S_w = f(t)$ sont obtenues en multipliant chaque courbe par la valeur de la surface spécifique de l'échantillon frais (S_{w_i}). Ces courbes sont représentées figures 4.19, 4.20 et 4.21 pour les différentes températures étudiées.

Ces cinétiques possèdent plusieurs caractéristiques : tout d'abord, une décroissance très rapide de la surface a lieu dans les premières minutes du recuit ; à 213,1 K (-60°C) la surface est divisée par 3 en moins de 5 minutes, ce qui ne permet pas d'effectuer des mesures précises pour cette partie de la cinétique.

Après cette première phase de l'évolution, la vitesse de décroissance de la surface diminue progressivement sans jamais s'annuler même après plus de 2000 heures de recuit.

L'évolution de ces poudres est très fortement dépendante de la température, cependant leurs cinétiques ne suivent pas une loi classique de relaxation en $\exp(-\frac{t}{\tau})$. Par contre, leur tracé en coordonnées logarithmiques fournit une droite sur l'ensemble des points mesurés : de 10 minutes à plus de 1000 heures, soit 3 à 4 décades de temps [Figure 4.22].

L'évolution d'une poudre broyée peut donc être décrite par une loi de la forme

$$S_w = K_s t^{-\beta} \quad [4.12]$$

où K_s et β sont deux constantes déterminées respectivement par la pente et par l'ordonnée à $t = 1$ de la droite tracée en coordonnées Log-Log (l'unité de temps choisie ici est 10^4 secondes, car la lecture de K_s est alors possible directement sur la courbe).

Les valeurs obtenues aux différentes températures sont réunies dans le tableau 4.7.

La valeur de K_s convertie en ($m^2/g, s$), donnée entre parenthèses, est calculée en appliquant $K_s(m^2/g, s) = (10^4)^{\beta} K_s(m^2/g, 10^4s)$.

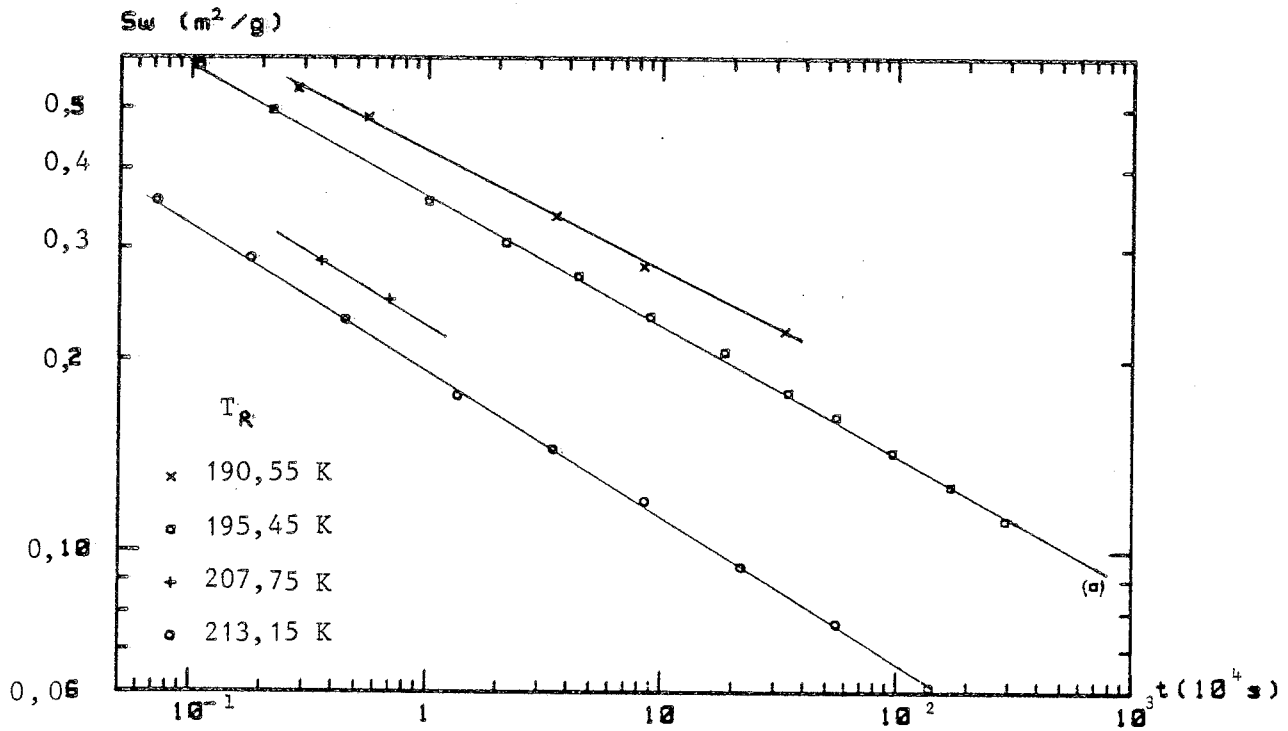


FIGURE 4.22 CINETIQUES D'EVOLUTION $\text{Log}(S_w) = f(\text{Log } t)$
Glace Ih broyée à 77K, résultats à différentes températures

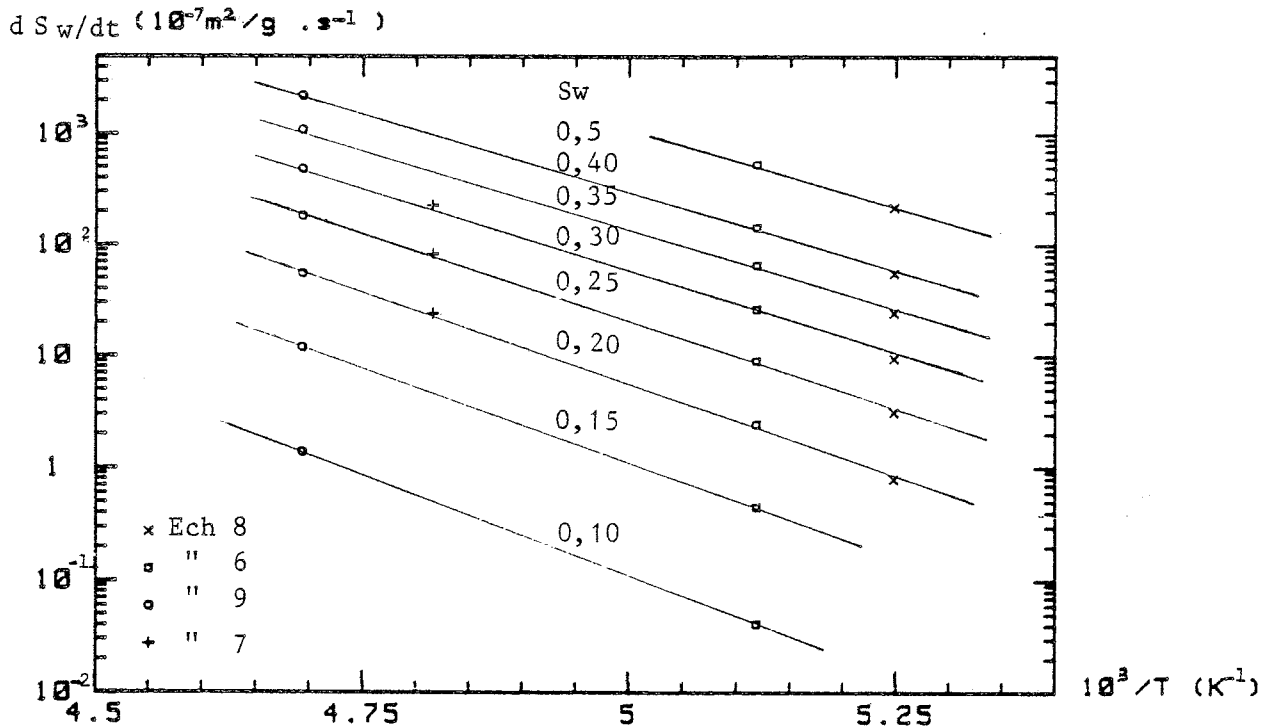


FIGURE 4.23 DROITES D'ARRHENIUS $\text{Log}(dS_w/dt) = f(1/T)$
Pour différentes valeurs de la surface S_w

N° Ech	T _R		K _s (m ² /g.10 ⁴ s)	β	Sw _i (t=0) m ² /g	Gamme de temps des recuits
	°C	°K				
8	- 82,6	190,5	0,430 (2,59)	0,195	1,328	45 mn à 100 H
6	- 77,7	195,4	0,362 (2,37)	0,205	1,639	15 mn à 2000 H
7	- 65,4	207,7	0,230 (1,74)	(0,22±0,01)	1,278	1 H et 2 H
9	- 60,0	213,1	0,190 (1,62)	0,231	1,254	10 mn à 400 H
16	- 35,3	237,8	?	?	0,598	14 H 45 mn

Tableau 4.7. - Paramètres des cinétiques d'évolution des poudres de glace Ih broyées

Le coefficient K_s et l'exposant β dépendent tous deux de la température mais n'ont pas de signification physique évidente.

Prenons le problème par les vitesses d'évolution en dérivant l'équation [4.12].

$$\frac{d Sw}{dt} = - \beta K_s t^{-(\beta+1)} \quad [4.13]$$

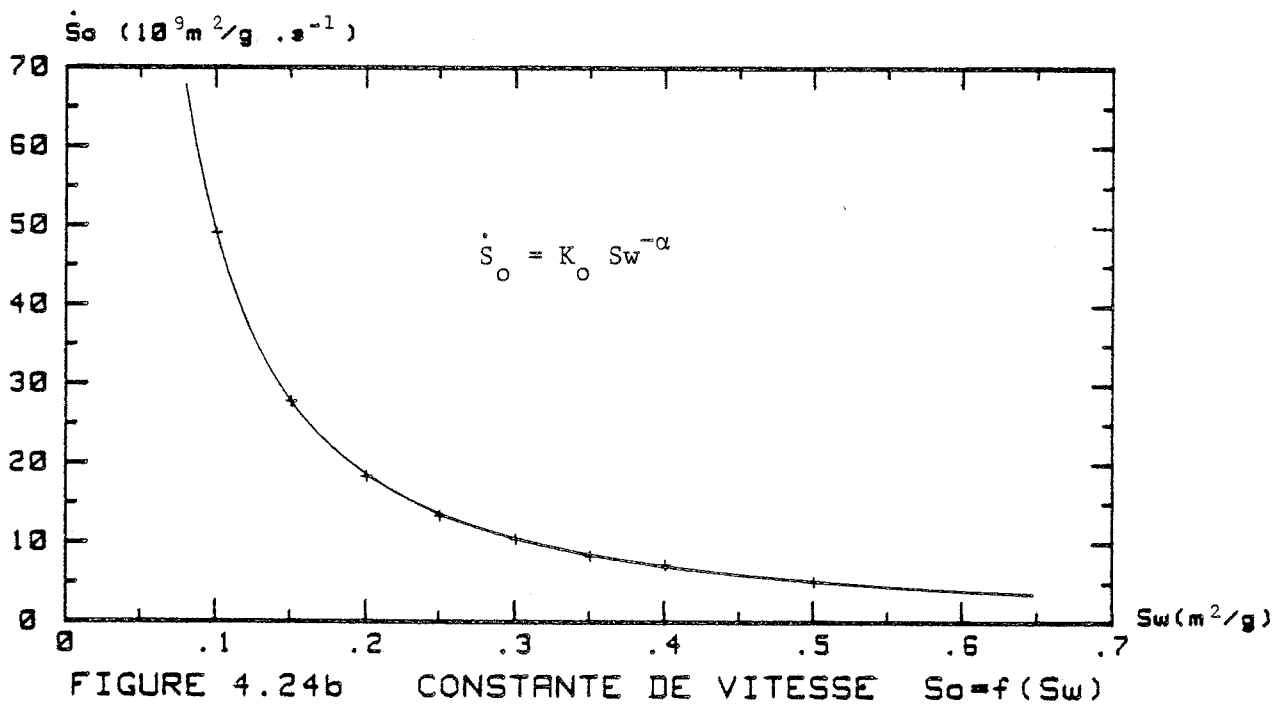
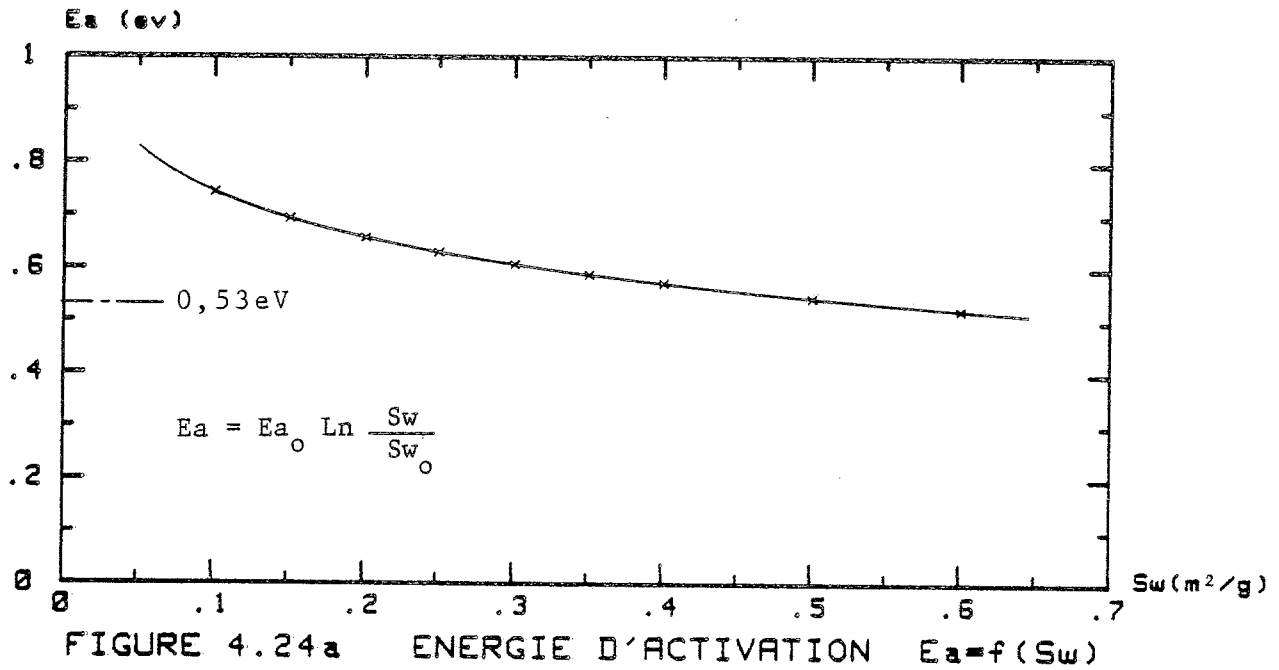
et en y éliminant le temps (eq[4.12]).

$$\frac{d Sw}{dt} = - \beta \left(\frac{Sw}{K_s} \right)^{\frac{1}{\beta}} \cdot Sw \quad [4.14]$$

la vitesse de décroissance de la surface exprimée de cette manière dépend uniquement de la surface et de la température par l'intermédiaire de K_s et β.

Si, l'on considère le phénomène pour une surface Sw donnée, la valeur de la vitesse d'évolution de cette surface en fonction de la température doit suivre la même loi d'activation que le mécanisme de diffusion à la base de cette évolution et ceci quel que soit l'aspect "géométrique" du processus conduisant à la réduction de la surface de la poudre.

A l'aide de la formule [4.14] on peut donc calculer les vitesses d'évolutions à surface constante aux différentes températures étudiées et tracer leur logarithme en fonction de 1/T pour en tirer l'énergie d'activation E_a.



On a fait ce calcul pour différentes valeurs de la surface afin de tester son influence sur l'énergie d'activation et sur le terme pré-exponentiel de la vitesse \dot{S}_0 .

$$\frac{dS_w}{dt} = \dot{S}_0 e^{-E_a/kT} \quad [4.15]$$

Les droites $\log (dS_w/dt) = f(1/T)$ sont représentées figure 4.23 et les valeurs de E_a et \dot{S}_0 sont reportées dans le tableau 4.8 pour plusieurs valeurs de la surface spécifique S_w .

$S_w (m^2/g)$	0,50	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10
$E_a (eV)$	0,544	0,572	0,588	0,607	0,630	0,657	0,693	0,743
$\dot{S}_0 10^9 (m^2/g.s^{-1})$	5,15	7,20	8,33	10,45	13,33	18,29	27,78	49,10

Tableau 4.8 - Energie d'activation en fonction de la surface S_w

On remarque tout de suite que l'énergie d'activation et le facteur \dot{S}_0 dépendent fortement de la surface spécifique [Figure 4.24].

Pour E_a , une dépendance très précise est trouvée en fonction du logarithme de S_w [Figure 4.25 a].

$$E_a(S_w) = E_{a_0} \ln \frac{S_w}{S_{w_0}} \quad [4.16]$$

avec $E_{a_0} = -0,124 \text{ eV}$ et $S_{w_0} = 39,8 \text{ m}^2/\text{g}$

Pour \dot{S}_0 la dépendance est en $S_w^{-\alpha}$ [Figure 4.25 b]

$$\dot{S}_0(S_w) = -K_0 S_w^{-\alpha} \quad [4.17]$$

avec $K_0 = 1,9 \cdot 10^9 (m^2/g, s^{-1})$ et $\alpha = 1,415$

d'où l'expression analytique de la vitesse d'évolution

$$\frac{dS_w}{dt} = -K_0 S_w^{-\alpha} e^{-E_{a_0} \ln(S_w/S_{w_0})/kT} \quad [4.18]$$

cette équation peut se transformer en :

$$\frac{dS_w}{dt} = -K_0 S_{w_0}^{-\alpha} e^{-E_{a_0}/kT} S_w^{-(\alpha + E_{a_0}/kT)} \quad [4.19]$$

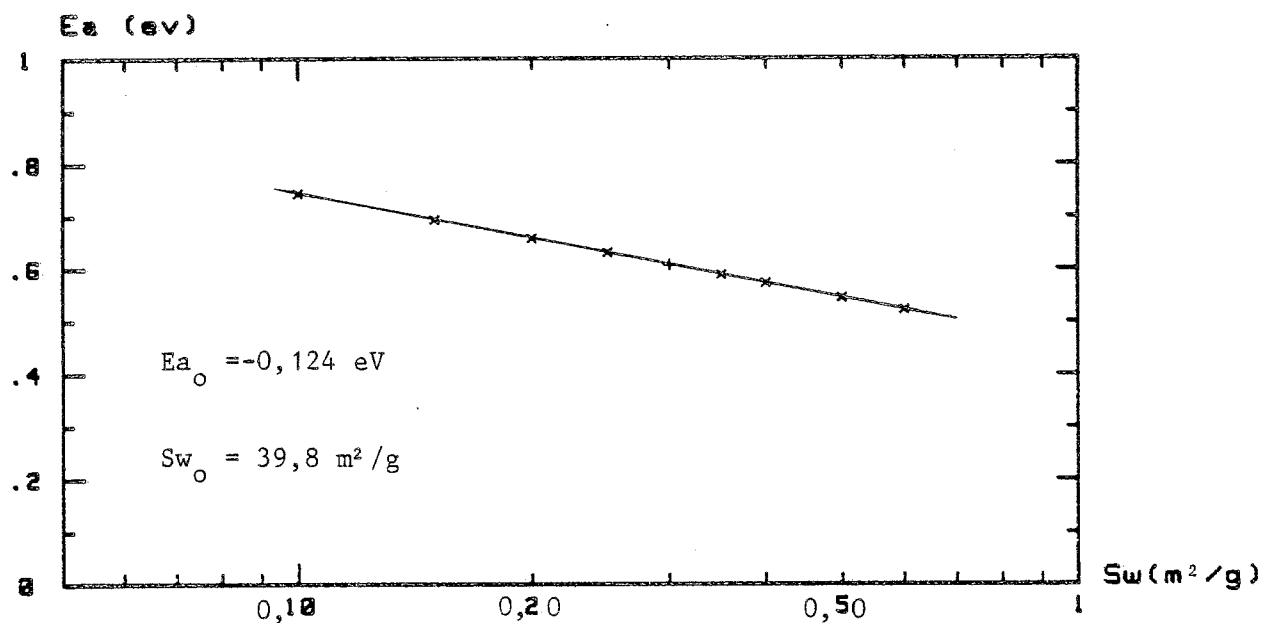


FIGURE 4.25a ENERGIE D'ACTIVATION $E_a = f(\text{Log}(S_w))$

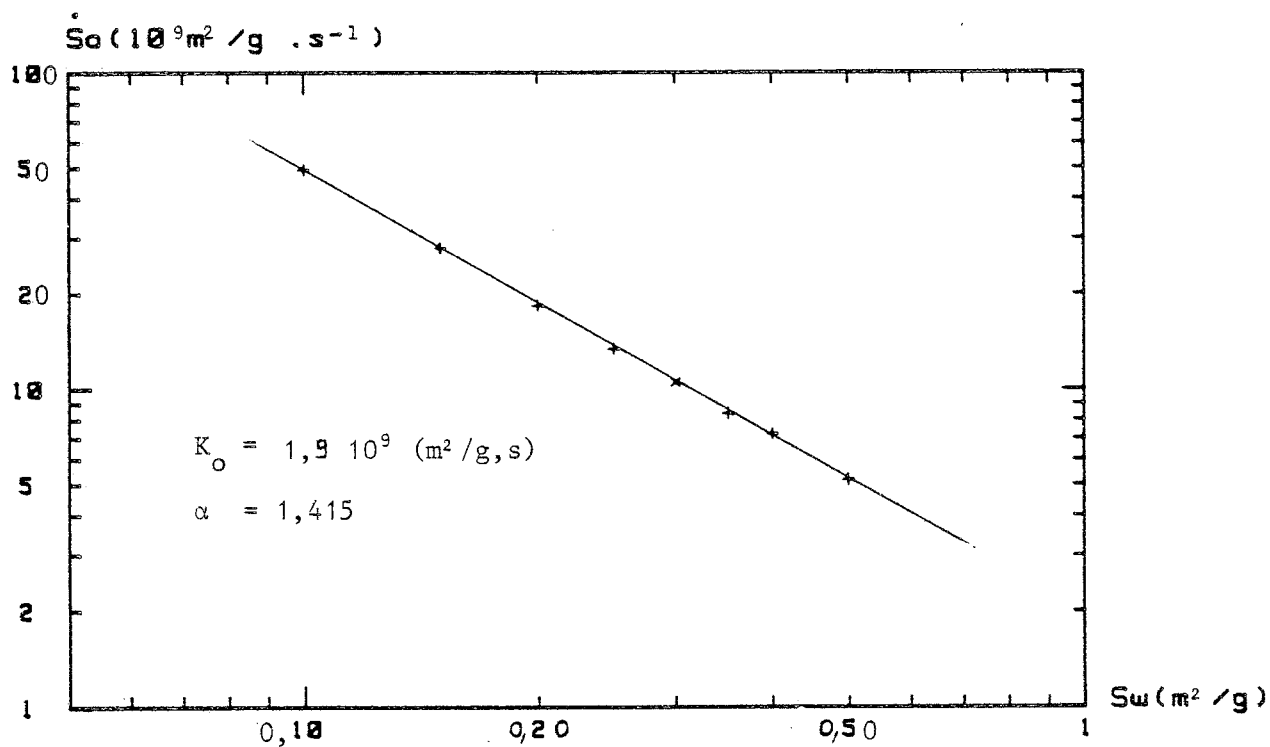


FIGURE 4.25b CONSTATE DE VITESSE $\text{Log}(\dot{S}_o) = f(\text{Log}(S_w))$

qui, comparée à l'équation [4.14] permet de tirer β et K_s en fonction des nouvelles constantes.

$$\frac{1}{\beta} = - \left[\frac{Ea_0}{kT} + \alpha + 1 \right] \quad [4.20]$$

$$K_s = \left[\frac{1}{\beta} K_0 S_{w_0} e^{Ea_0/kT} \right]^{-\beta} \quad [4.21]$$

Ces équations permettent de calculer les paramètres des cinétiques d'évolution aux autres températures [Figures 4.26 a et b].

2.2.3.3. Mécanismes d'évolution de la surface

Avant d'essayer d'interpréter les différents termes de l'expression de la vitesse d'évolution dS_w/dt , il est intéressant de vérifier les quelques recuits isolés faits à des températures différentes.

Tout d'abord pour les "recuits" à 77 K et 87 K, on n'a observé aucune évolution pour des durées dépassant 15 jours. Pour une surface spécifique de $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ on calcule des vitesses d'évolution de $3 \cdot 10^{-18} \text{ (m}^2/\text{g)/s}$ à 77 K et $3 \cdot 10^{-15} \text{ (m}^2/\text{g)/s}$ à 87 K, ce qui confirme la très grande stabilité de ces poudres à ces basses températures. En effet, une évolution ne pourrait être détectée qu'après plus de 10 000 ans de "recuit" à 87 K !

Un recuit unique de 885 minutes a été effectué à 237,8 K ($-35,3^\circ\text{C}$). A cette température on a $\beta=0,275$ et $K_s = 0,903 \text{ (m}^2/\text{g.s)}$. La valeur de la surface spécifique après recuit calculé avec ces valeurs est identique à la valeur mesurée ($0,0455 \text{ m}^2/\text{g}$) ce qui tend à prouver que le mécanisme à la base de cette évolution est encore valable à 238 K.

Au paragraphe précédent, la vitesse d'évolution de la surface dS_w/dt a pu être mise sous une forme analytique simple. La forme générale de cette expression est semblable à celle d'un mécanisme de diffusion activé thermiquement. Cependant, l'énergie d'activation du phénomène et la constante de diffusion (terme préexponentiel) sont trouvées dépendantes de la surface spécifique de la poudre.

En outre, l'énergie d'activation possède des valeurs élevées comprises entre 0,54 et 0,75 eV dans la gamme de surfaces où les mesures ont pu être faites ($0,5$ à $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$) [cf. tableau 4.8]. Pour tenter de comprendre le mécanisme, il est nécessaire de se faire une idée de la structure microscopique de la surface.

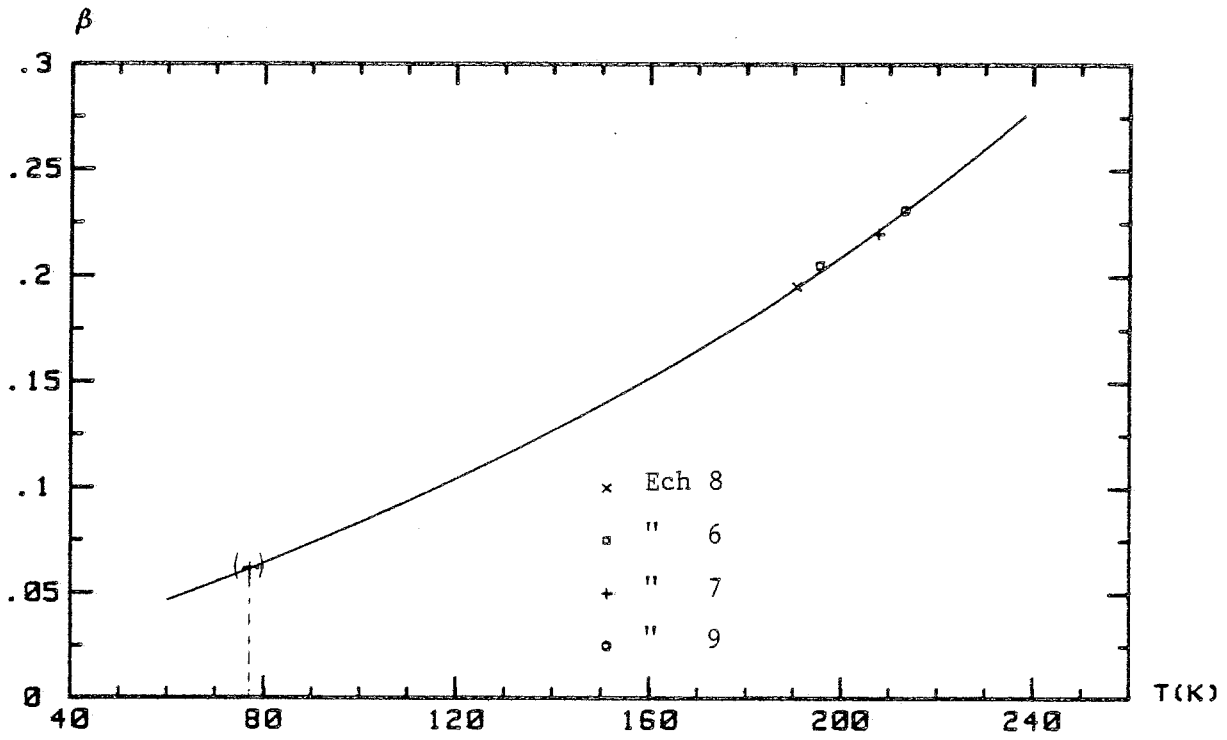


FIGURE 4.26a EXPOSANT β (Equation [4.20])
Evolution des poudres Ih broyées

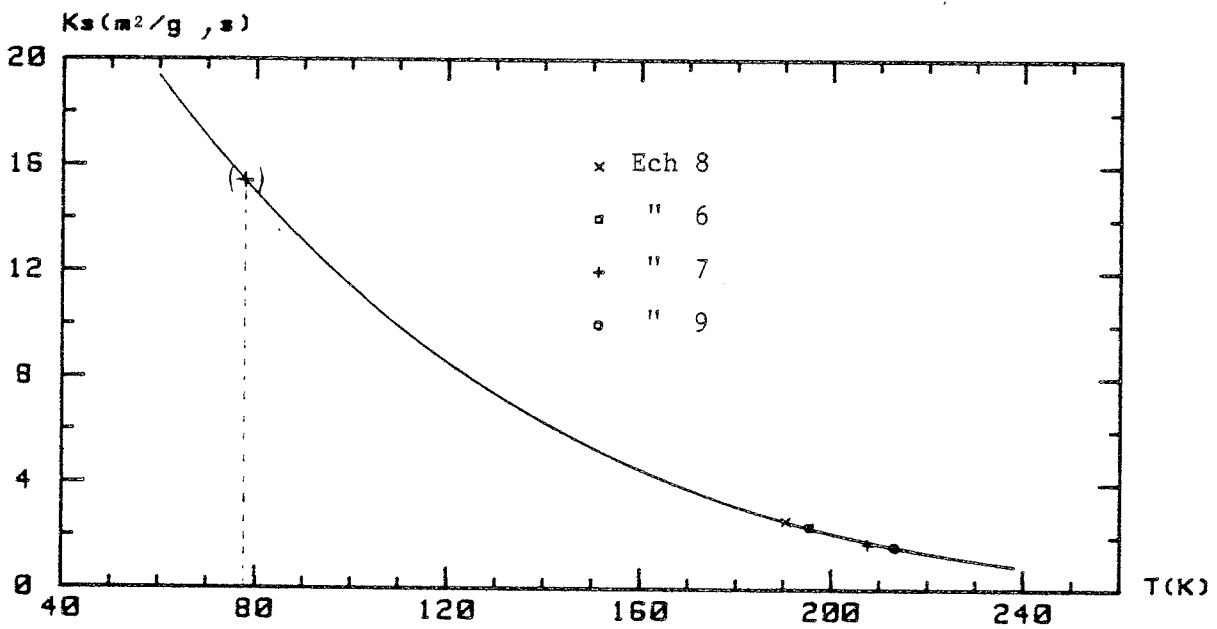


FIGURE 4.26b COEFFICIENT K_s (Equation [4.21])
Evolution des poudres Ih broyées

Le broyage mécanique à basse température (77 K) d'un monocristal devrait normalement produire des surfaces avec un très grand nombre de liaisons rompues et non compensées. Cependant, les propriétés d'adsorption des gaz sur ce type de poudre révèlent une surface polaire mais peu adsorbante, ce qui est en contradiction avec la surface fortement dipolaire que devrait présenter une glace broyée.

En outre, aucune évolution des interactions d'adsorption n'a été décelée après recuit à plus haute température.

Une explication possible est qu'un premier type d'évolution a lieu à 77 K juste après le broyage. Une compensation des liaisons rompues s'opérerait alors soit par retournement de molécules, soit par fléchissement de liaisons à la surface comme proposé par Adamson et al (1967). Dans ce sens, il faut noter qu'un retournement des molécules d'eau en volume a été observé dès 98 K par Dengel et al (1964). Il est probable que cet effet ait lieu à plus basse température en surface.

La surface observée lors de la première mesure d'adsorption (~ 2 heures après broyage) aurait alors perdu son caractère dipolaire, et seule une très forte hétérogénéité microscopique subsisterait. La nature de la surface ne serait donc plus modifiée par les recuits successifs et seul un "lissage" des hétérogénéités aurait lieu.

Le mécanisme de diffusion à l'origine de l'évolution de la surface doit satisfaire à au moins deux conditions :

- 1 - Il ne doit pas modifier de façon importante la nature de la surface ;
- 2 - Il doit pouvoir rendre compte de la variation de l'énergie d'activation E_a et de la "constante de diffusion" D_0 avec la surface spécifique.

Le mécanisme de transport par évaporation condensation peut être éliminé à cause des très faibles pressions de vapeur à ces températures ($5 \cdot 10^{-4}$ mb à 190 K) et du fait que la présence d'un gaz inerte (Ar) ne semble pas perturber l'évolution.

La forte influence de la surface spécifique sur la valeur de l'énergie d'activation permet aussi d'écarter les mécanismes de diffusion en volume.

Par contre, une diffusion de molécules d'eau à la surface de la glace pourrait expliquer au moins qualitativement les différentes influences de la surface sur les vitesses d'évolution.

Cependant, si la molécule d'eau est considérée comme l'élément diffusant, l'énergie d'activation, ne devrait en aucun cas excéder l'énergie de sublimation de la glace (0,53 eV).

Pour le calcul de ces énergies on a supposé que quand la surface atteint une valeur S_w donnée, son état énergétique est le même quelque soit son histoire thermique. On considère alors que le temps t nécessaire pour faire varier la surface d'une quantité élémentaire ΔS_w est proportionnel au temps caractéristique τ du mécanisme de diffusion.

Par conséquent, on suppose aussi que la distance de saut des éléments diffusants est indépendante de la température et que seule la fréquence de saut varie suivant une loi d'activation.

Considérons maintenant une surface très hétérogène pour laquelle une simple homogénéisation permettrait d'expliquer une réduction de surface d'un facteur supérieur à 20 sans faire intervenir un frittage entre grains. La valeur S_w de la surface spécifique peut alors être considérée comme une mesure de cette hétérogénéité. Sur une telle surface, l'autodiffusion de molécules doit être très différente car l'énergie de formation des défauts est plus faible que sur une surface régulière à cause d'un environnement atomique réduit. Il semble donc normal que l'énergie d'activation augmente lorsque la surface devient plus homogène. De plus, des mouvements collectifs d'atomes superficiels peuvent probablement avoir lieu lorsque la surface est très hétérogène, ce qui minimise encore l'énergie moyenne de formation d'un défaut.

Il est à noter qu'une dépendance en $\log(n)$ a déjà été trouvée pour plusieurs mécanismes coopératifs à n éléments [Rammal (1985)].

Cependant, quand la surface devient très faible on devrait s'attendre à ce que l'énergie d'activation tende vers une valeur limite correspondant à une diffusion sur une surface homogène. Contrairement à cela l'énergie d'activation mesurée croît très rapidement et atteint des valeurs supérieures à la valeur limite de 0,53 eV pour une molécule d'eau.

Il est possible que les énergies mesurées ne soient, en fait, que des énergies d'activation apparentes. En particulier, il faut noter que dans tout ce qui précède on n'a tenu compte, à aucun moment, du processus de piégeage des molécules permettant de relier le mécanisme de diffusion au phénomène de diminution de la surface.

La description géométrique détaillée de ce processus n'est pas simple. Cependant, en exprimant la proportion de surface disparaissant par unité de temps le nouveau terme préexponentiel $K_0 S_w^{-(\alpha+1)}$ peut être relié qualitativement à une distance de piégeage efficace, c'est-à-dire, à la distance que doit parcourir une molécule pour être piégée dans un site participant à la diminution de la surface. D'après nos mesures cette distance croît d'un facteur supérieur à 5 quand la surface est réduite de moitié.

En conclusion, on a montré qu'une diffusion de molécules d'eau suivie d'un piégeage à la surface permettent une interprétation qualitative de l'évolution de la vitesse dS_w/dt en fonction de la surface spécifique. Cependant, on n'a pas réussi à apporter une interprétation satisfaisante pour les énergies d'activations élevées, mesurées aux faibles valeurs de surface spécifique.

Une description plus détaillée du processus géométrique de piégeage est nécessaire pour tester son influence possible sur les énergies d'activation réelles du mécanisme de diffusion.

IV.3 GLACE CONDENSEE A 77 K

3.1 Conditions de condensation

Le dispositif expérimental de condensation a été décrit en II.1.5.

Les paramètres expérimentaux permettant une condensation homogène sous vide et sous des conditions bien contrôlées ont été obtenus après plusieurs tests. Ces paramètres sont principalement la température et la vitesse de condensation.

La température de condensation est fixée à 77 K au niveau de la surface du substrat (verre) par un bain d'azote liquide. Au fur et à mesure de la croissance du condensat, l'énergie dissipée par la condensation de la vapeur d'eau doit s'évacuer par conduction à travers l'échantillon déjà formé. La chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau en glace étant très élevée (48 KJ/mol) et la conductibilité de la glace, présumée amorphe à cette température, étant très faible ($k_a \sim 210^{-3}$ W/cm K [Klinger (1980)]), l'élévation de température à la surface de l'échantillon peut être très importante. Cet écart de température entre la surface et le substrat dépend principalement de la vitesse de condensation de la vapeur (nombre de moles se condensant par unité de surface et de temps) et de l'épaisseur du condensat.

On peut estimer le flux de vapeur ϕ conduisant à une élévation de température ΔT en exprimant la conduction de la chaleur à travers un échantillon d'épaisseur e .

$$Q = (L + \Delta H_v) \phi = k_a \frac{\Delta T}{e} \quad [4.22]$$

où Q : flux de chaleur arrivant à la surface (J/cm²s)

L : chaleur latente de condensation vapeur \rightarrow solide

ΔH_v : variation d'enthalpie de la vapeur entre la température ambiante et 77 K (la vapeur est introduite à température ambiante)

k_a : conductibilité de la glace amorphe

e : épaisseur de l'échantillon déjà condensé

Pour un écart de température inférieur à 1 K et une épaisseur maximale de 500 μ le flux de vapeur doit être inférieur à $7 \cdot 10^{-7}$ mol/cm²s (500 μ /h).

Nous verrons plus loin que les condensats de glace amorphe ne possèdent pas une structure compacte mais plutôt une structure en agrégats. Leur conductibilité peut alors être réduite d'au moins un ordre de grandeur.

En outre, des effets d'échauffement, locaux mais importants, peuvent apparaître en certains points de la surface si la conductibilité thermique locale est très faible (dendrites,...).

Il est donc nécessaire d'utiliser une vitesse de condensation aussi faible que possible afin de se rapprocher au mieux des conditions de condensation isothermes.

Ces points seront rediscutés plus loin sur la base des résultats expérimentaux.

Pour pallier aux limitations sur la vitesse de condensation et sur l'épaisseur des échantillons, on a utilisé un substrat possédant une grande surface de condensation (115 cm²), ceci afin d'obtenir une masse de glace suffisante pour effectuer des mesures d'adsorption.

La régulation du flux de vapeur a été faite en jouant sur la température du réservoir d'eau (ou de glace) maintenu sous vide ; la pression de vapeur qui en résulte fixe alors le débit à une valeur stable.

La vitesse de condensation a été mesurée directement à partir de la masse de l'échantillon, de la surface du substrat et de la durée de condensation (cf. §. II.1.5).

$$\phi = \frac{We}{18} \cdot \frac{1}{t_c Sc} \quad [4.23]$$

Les caractéristiques de quatre échantillons sont résumées ci-dessous.

N°	vitesse de condensation		Durée	Masse (g)	Epaisseur	Source de vapeur
	μ/h	mol/cm ² s				
10	1400	210 ⁻⁶	0H30	7,050	700 μ	eau + 10°C
12	70	10 ⁻⁷	7 H	5,135	500 μ	eau + 1°C
13	7	10 ⁻⁸	7 H	0,520	50 μ	glace lh - 10°C
15	110	1,610 ⁻⁷	8 H	9,390	900 μ	glace lh - 5°C

Tableau 4.9 Conditions de condensation des échantillons

Lors de la condensation ces échantillons présentent un aspect transparent et uniforme jusqu'à une épaisseur de quelques microns, puis prennent progressivement une teinte laiteuse jusqu'à présenter l'aspect d'une poudre blanche extrêmement fine, mate et sans trace cristalline observable à l'oeil nu.

3.2 Adsorption de N₂ et Ar à 77 K

3.2.1 Analyse des Isothermes

La première caractéristique des échantillons de glace condensée à 77 K est une très forte capacité d'adsorption des gaz.

Cette capacité dépend nettement de la vitesse de condensation utilisée pour la préparation de l'échantillon, une valeur plus élevée du volume V_0 étant liée à un flux de vapeur d'eau plus faible [Figure 4.27]. Sur cette figure une isotherme d'argon est représentée pour chacun des échantillons. Pour l'échantillon condensé avec la vitesse la plus faible (7 μ /h) une quantité d'argon supérieure à 140 cm³ TPN par gramme de glace a été adsorbée.

Cependant, ces condensats sont instables même à 77 K, leur température de condensation.

Leur évolution est suffisamment lente pour permettre la mesure d'une isotherme (environ 2 H), par contre, deux isothermes successives d'un même gaz montrent déjà une nette différence dans les quantités adsorbées. Par conséquent, il est impossible de faire une comparaison directe entre les isothermes d'azote et d'argon. Néanmoins, une bonne estimation des propriétés relatives de ces deux gaz est possible en effectuant les mesures alternativement, ce qui permet d'encadrer la valeur à comparer [Figure 4.28]. Dans cette expérience, la mesure de l'isotherme d'azote a été faite entre les deux mesures avec l'argon.

L'aspect dynamique de ce phénomène d'évolution sera étudié plus en détail au paragraphe 3.3.

La seconde caractéristique de l'adsorption sur ces condensats est une dépendance différente des isothermes d'azote et d'argon vis-à-vis de la vitesse de condensation. En effet, les quantités d'argon adsorbées sont plus sensibles à une variation des conditions de condensation que les quantités d'azote.

Ce comportement est bien visible sur la figure 4.29 où les isothermes d'argon ont été corrigées de l'évolution de la surface pour pouvoir être comparées directement aux isothermes d'azote. Un échantillon de glace Ih broyée est présenté en parallèle pour comparaison.

Enfin, la dernière caractéristique importante de ces isothermes est la présence d'une hystérésis à la désorption, liée à une condensation capillaire dans des pores ayant au moins 20 Å de large (cf. I.5).

Une mesure complète adsorption + désorption (jusqu'à $P/P_s = 0,97$) a été faite avec l'échantillon N° 15 pour N₂ et Ar [Figure 4.30 a et b].

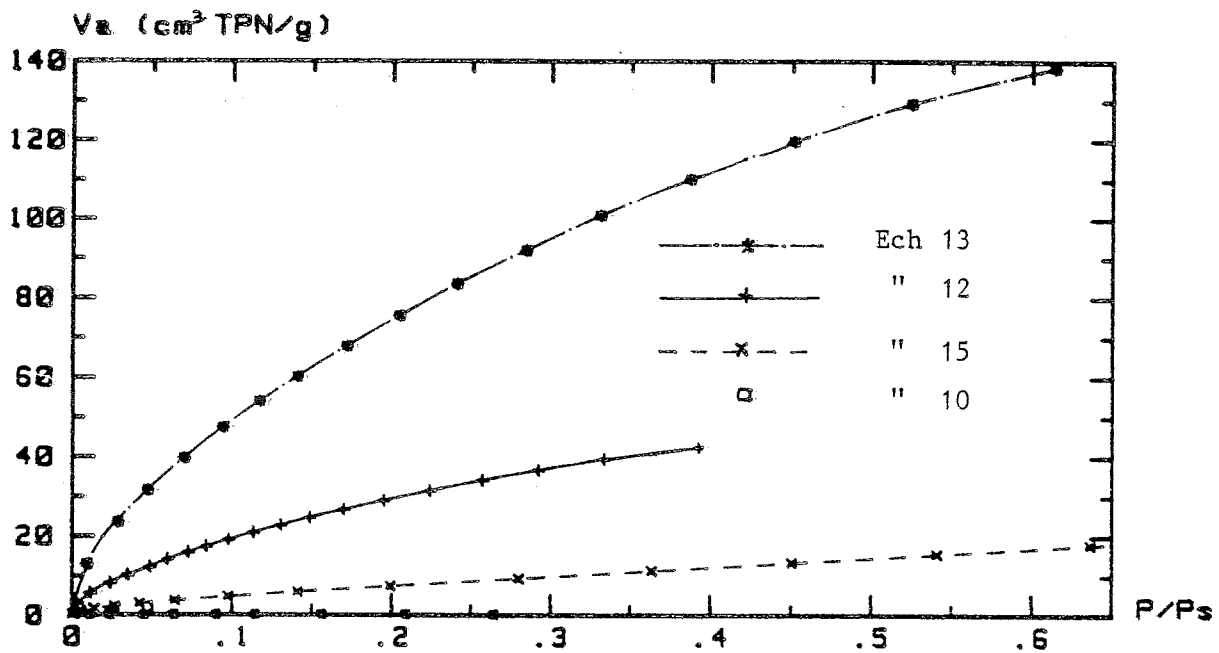


Figure 4.27 : ISOTHERME D'ADSORPTION Ar(77K) $V_a=f(X)$
Sur différents échantillons condensés à 77K

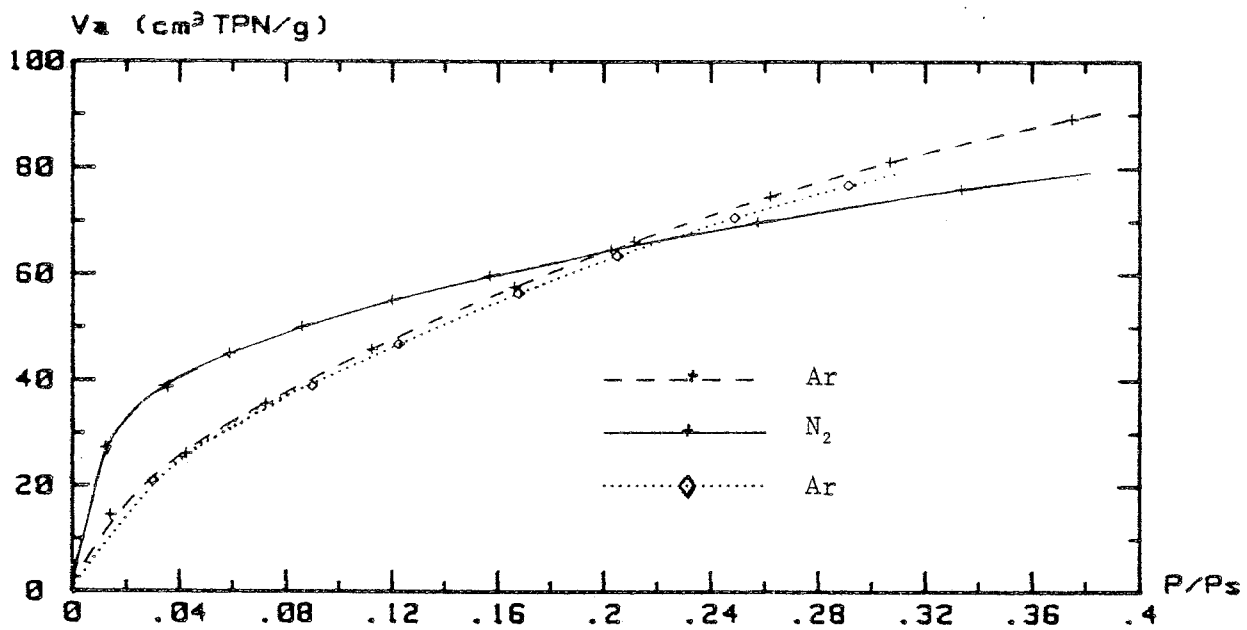


Figure 4.28 : ISOTHERME D'ADSORPTION A (77K) $V_a=f(X)$
Ar \rightarrow N_2 \rightarrow Ar sur échantillon N°12 condensé à 77K

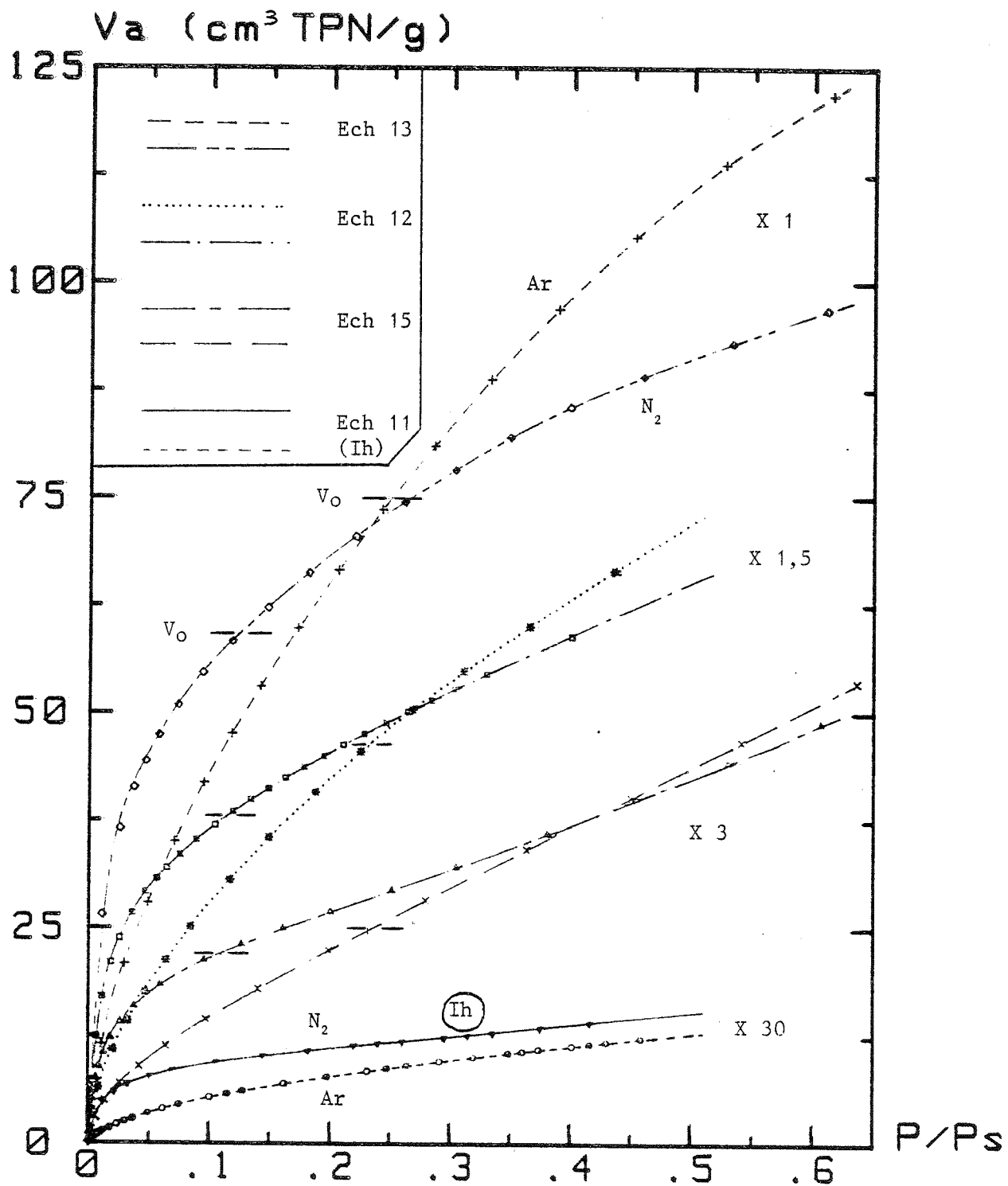


Figure 4.29 : ISOTHERME D'ADSORPTION N₂, Ar (77K)
sur différents éch. de Glace, Condensés à 77K, + Ih

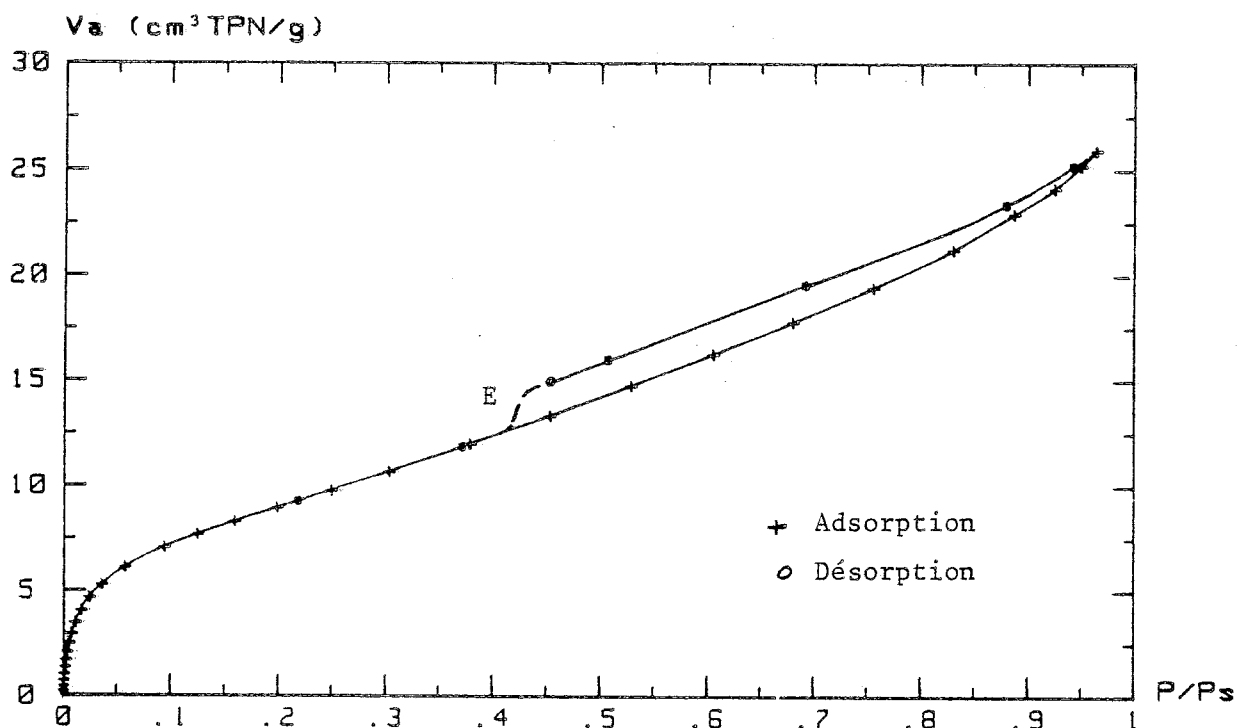


Figure 4.30a : ISOTHERME D'ADSORPTION N_2 (77K) $V_a=f(X)$
Echantillon N° 15 condensé à 77K ($110\mu/h$)

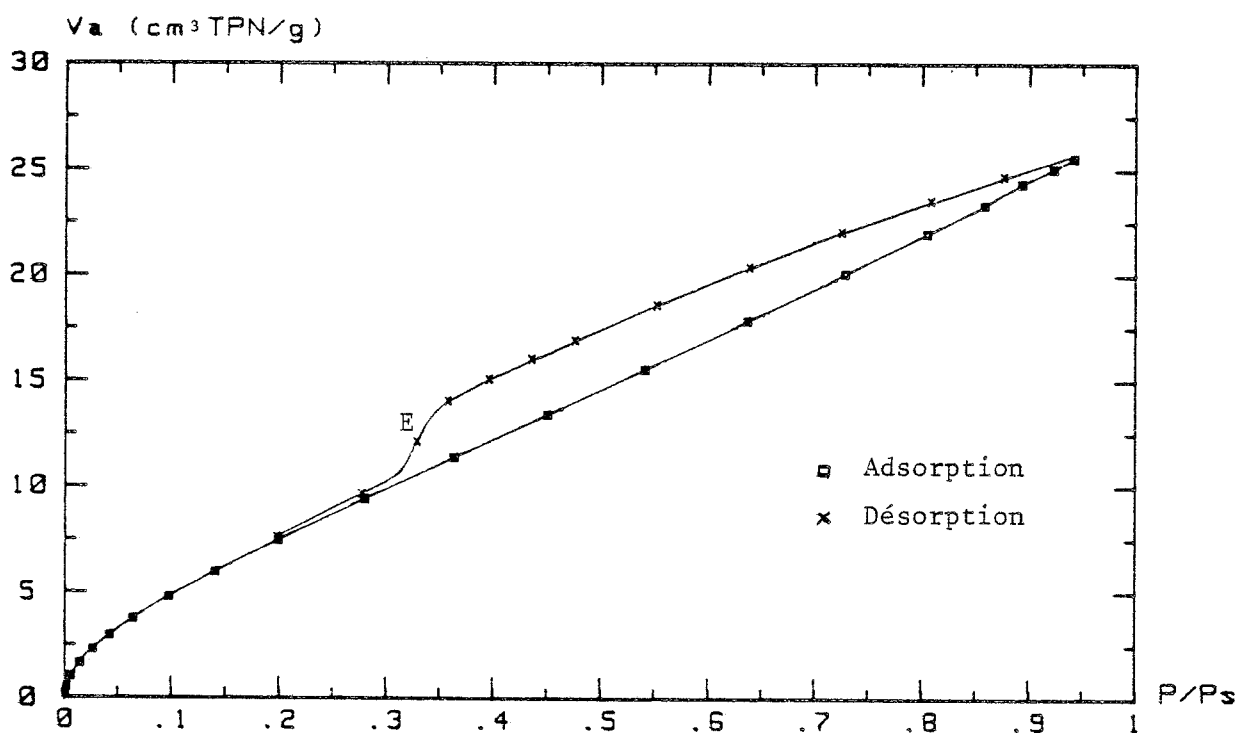


Figure 4.30b : ISOTHERME D'ADSORPTION Ar (77K) $V_a=f(X)$
Echantillon N° 15 condensé à 77K ($110\mu/h$)

On observe un cycle d'hystérésis très étendu couvrant la totalité de la zone haute pression et s'arrêtant brusquement vers $P/P_s = 0,42$ pour l'Azote et vers $P/P_s = 0,32$ pour l'Argon. Ce comportement indique, d'une part, la présence d'un volume important de pores ayant une large distribution de taille (entre 20 et 1000 Å de rayon) et, d'autre part, la présence d'une certaine quantité de pores de rayons inférieurs à 20 Å [cf. Gregg et Sing (1982) p. 154].

Pour les autres échantillons condensés avec des vitesses plus lentes (N° 12 et 13), on a testé le comportement à la désorption uniquement pour les pressions relatives inférieures à 0,45. Par conséquent, on n'a pu observer qu'une petite portion des cycles d'hystérésis [Figure 4.31] ; cependant, leur existence, toujours accompagnée d'un épaulement à basse pression (ce point est noté par la lettre E), prouve simultanément l'existence de pores de rayon supérieurs et inférieurs à 20 Å dans tous les condensats étudiés.

En outre, l'échantillon ayant la plus grande capacité d'adsorption montre une hystérésis à basse pression [Figure 4.31] ; ce phénomène est encore visible pour l'échantillon N° 12 et a quasiment disparu avec l'échantillon N° 15 (la mesure est faite après 30 à 50 minutes, lorsqu'un équilibre semble établi).

La somme des erreurs expérimentales accumulées jusqu'à ces points de désorption est au maximum égale à $0,3 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$, ce qui ne permet pas d'expliquer l'écart de $2,8 \text{ cm}^3 \text{ TPN}$ observé entre les courbes d'adsorption et de désorption de l'échantillon N° 13.

La diffusion de molécules telles que l'azote ou l'argon à travers le réseau de la glace peut être exclue du fait de leur taille (cf. III.1).

Un phénomène de diffusion activée des molécules à travers des constriction de largeur comparable à la taille de la molécule est généralement invoqué pour l'interprétation de ce type d'hystérésis à basse pression. En outre, si le passage est légèrement trop étroit et si le solide n'est pas totalement rigide, la molécule peut forcer le passage en le déformant localement [Gregg et Sing (1982)p. 233]. Il est alors évident que son extraction sera beaucoup plus difficile que son insertion sous pression.

L'hystérésis résultant de ce mécanisme, même si elle ne correspond pas à un véritable état d'équilibre, est caractéristique de la présence d'une porosité extrêmement fine et possédant des constriction de l'ordre de quelques Å.

Cependant, dans le cas de la glace, une autre interprétation de cette hystérésis à basse pression peut être donnée si l'on considère une légère formation de clathrates hydrates durant la mesure des isothermes d'adsorption. La formation de ce type de structure avec l'argon a déjà été observée à basse température (90 K) [Barrer et Ruzicka (1962)]. (Cf. S. V.3).

Dans cette hypothèse, une partie du gaz ayant "réagi" au cours de l'adsorption resterait emprisonné à l'intérieur des cages de cette structure au cours de la désorption.

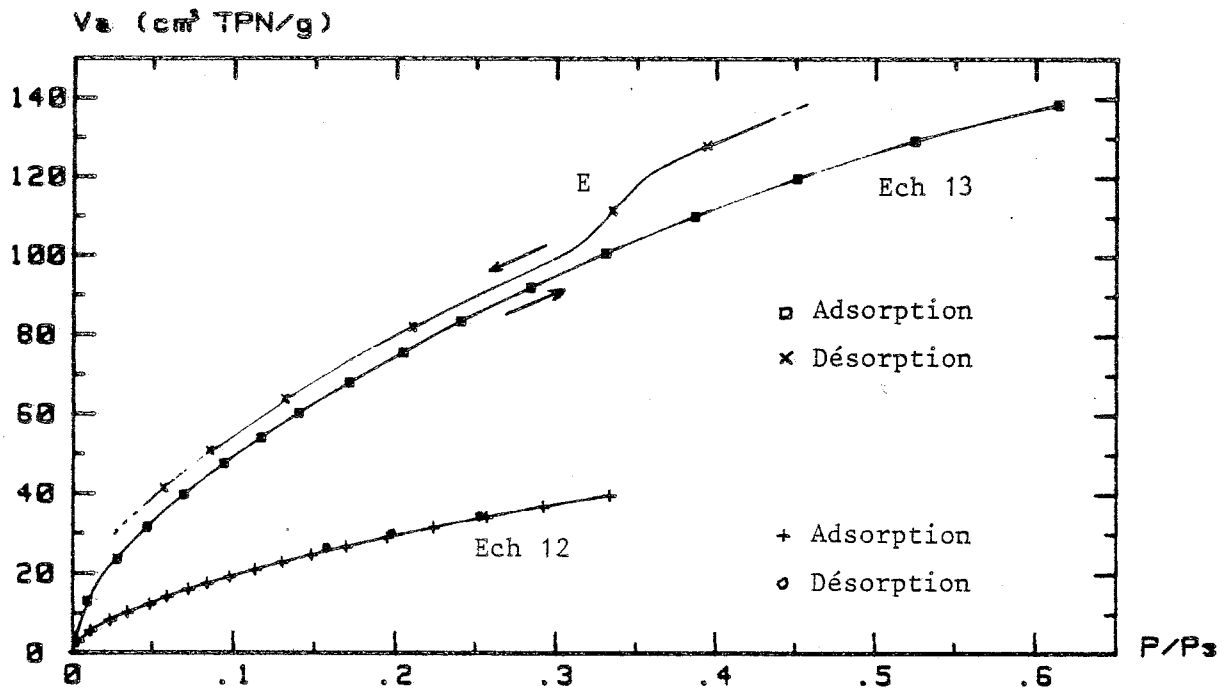


Figure 4.31 : ISOTHERME D'ADSORPTION Ar (77K) $V_a=f(X)$
Hysteresis à basse pression (Ech. 12 et 13)

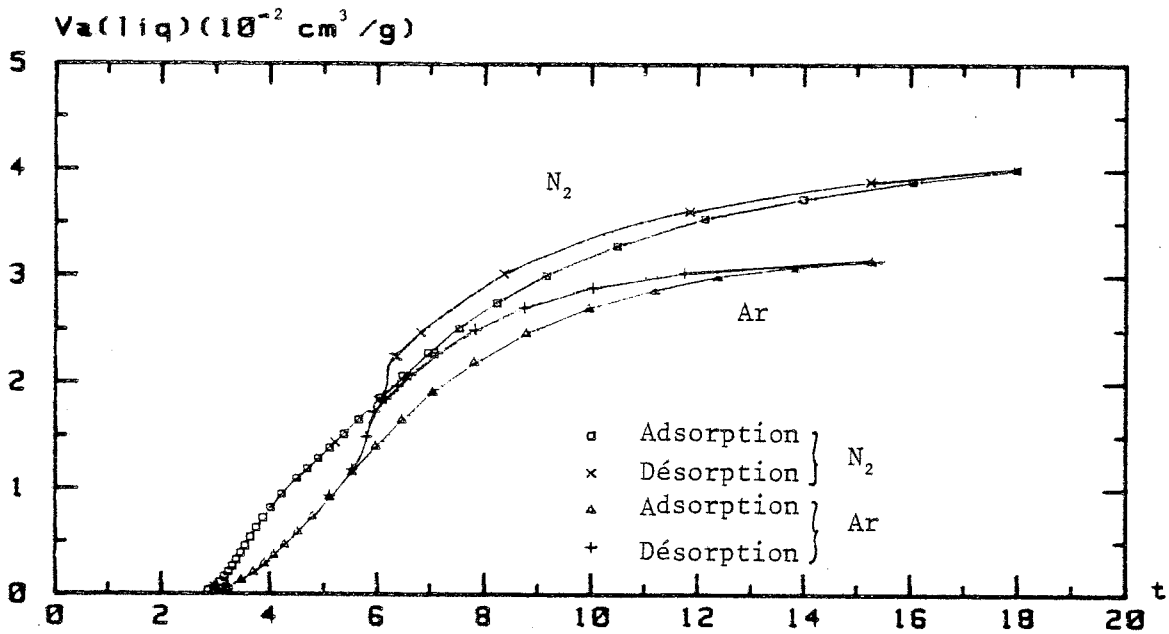


FIGURE 4.32 Methode "t" N_2 et Ar, $V_a=f(t)$
Echantillon N° 15 condensé à 77K

Cette hystérésis à basse pression ne serait donc pas liée à une microporosité propre à ces condensats amorphes, mais plutôt à un type de microporosité en volume induit lors de l'adsorption de gaz sur la glace.

Il est intéressant de noter que la durée de pompage nécessaire pour extraire complètement le gaz de cette glace est d'autant plus longue que l'hystérésis à basse pression est plus marquée.

Par exemple, les 0,5 gramme de glace de l'échantillon N° 13 nécessitent plus de 24 heures de pompage avant d'atteindre un vide inférieur à $5 \cdot 10^{-6}$ torr alors que 3 à 4 heures suffisent à obtenir 10^{-6} torr avec les 9 grammes de l'échantillon N° 12 (pour les glaces broyées, 20 minutes suffisent largement). En outre, il est vraisemblable qu'une petite quantité de gaz n'a pu être extraite malgré ces temps de pompages très longs.

Ces résultats vont dans le sens soit d'une plus grande microporosité de l'échantillon lorsqu'on utilise une vitesse de condensation plus faible, soit d'une plus grande quantité de clathrates formés lorsque la surface développée par la poudre est plus grande.

A ce point de la discussion, il n'est pas possible de trancher entre ces deux mécanismes.

Pour tester la présence de micropores, on utilise habituellement la théorie "t". Cette théorie est basée sur la comparaison des isothermes expérimentales avec une isotherme de référence exprimant, sous forme analytique, l'épaisseur statistique "t" du film adsorbé en fonction de la pression [cf. Lowell (1979), Rouquerol (1965)]. La courbe est une droite passant par l'origine lorsque le solide testé est non poreux, mais coupe l'axe des ordonnées lorsqu'il existe des micropores.

Dans le cas de la glace, cette méthode donne une intersection négative [Figure 4.32]. Le même type de comportement est observé avec les monocristaux de glace broyée. La faible chaleur d'adsorption sur la glace est une des causes probable de ce comportement anormal.

Plusieurs auteurs préconisent l'utilisation d'un solide de même nature chimique comme référence non poreuse [Gregg et Sing (1982) p. 90 et 214]. On a établi précédemment que les poudres de glace Ih broyée ne possèdent pas de micropores (§. 2.2.2). Nous les avons donc utilisées pour construire une isotherme de référence [cf. Figures 4.4., 4.13 et 4.14].

Le tracé des quantités adsorbées sur les poudres de glace amorphe en fonction du nombre de couches adsorbées à même pression sur une glace non poreuse fournit les courbes représentées figures 4.33 et 4.34.

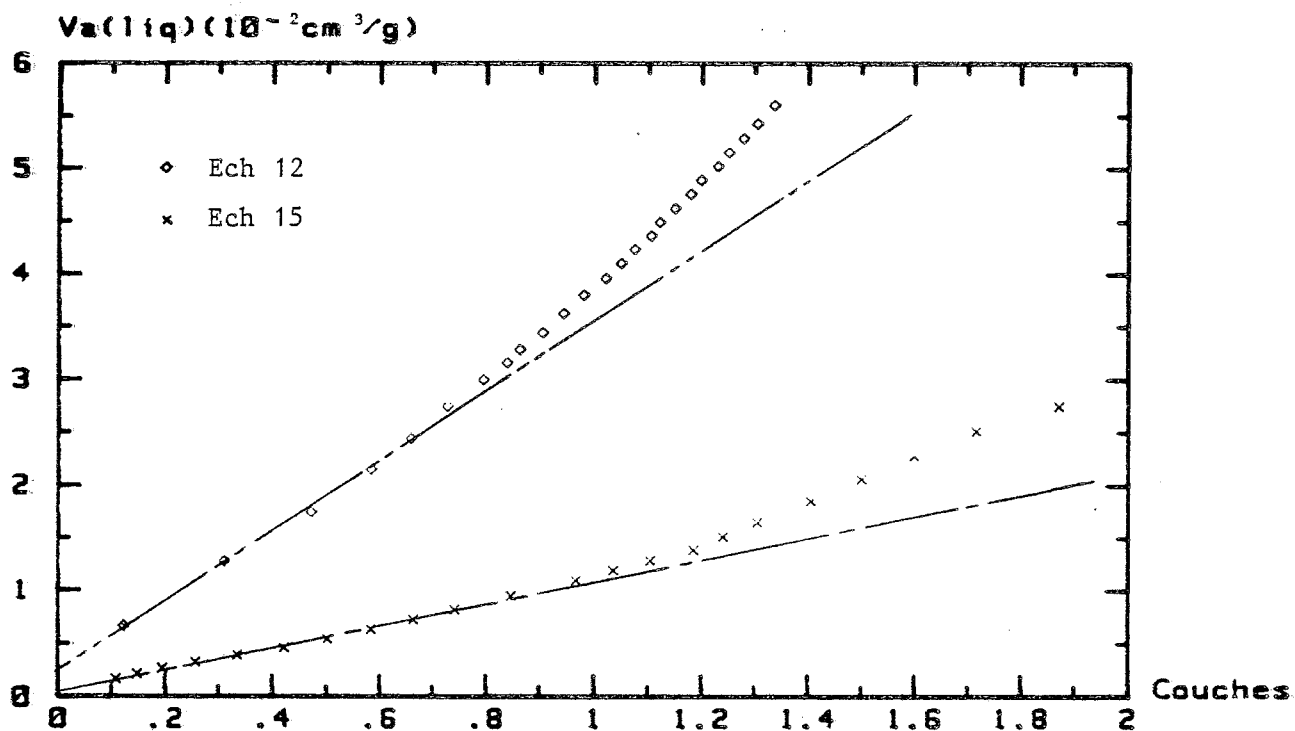


FIGURE 4.33 COMPARAISON AVEC Ih BROYEE N₂ $Va=f(\theta)$
Glace condensée à 77K (Ech. 12 et 15)

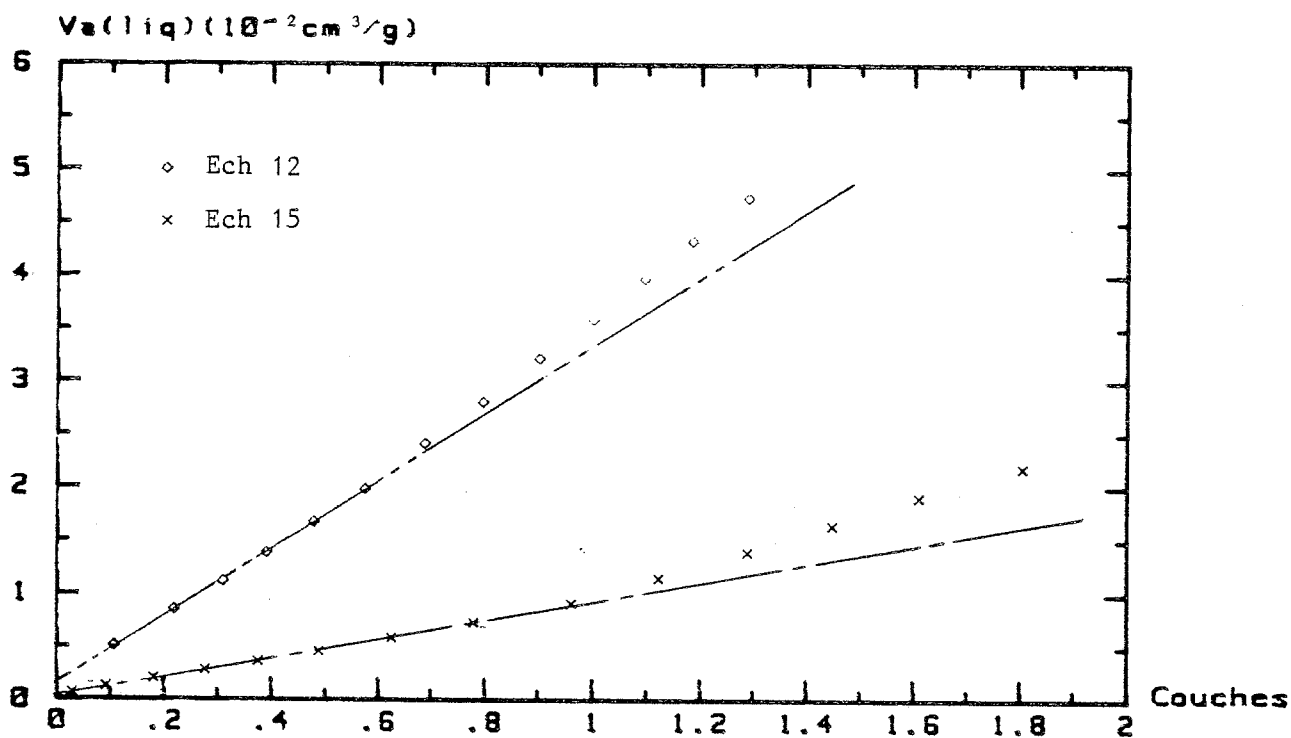


FIGURE 4.34 COMPARAISON AVEC Ih BROYEE Ar $Va=f(\theta)$
Glace condensée à 77K (Ech. 12 et 15)

Deux zones distinctes apparaissent pour les recouvrements inférieurs à deux monocouches. Aux basses pressions on observe une zone linéaire coupant l'axe des ordonnées à une valeur très faible (de l'ordre de 5 % de la capacité d'adsorption V_0), puis à partir d'un recouvrement d'environ 0,8 monocouche une augmentation plus rapide de la quantité adsorbée intervient.

A bas recouvrement l'adsorption se fait donc de la même manière que sur un solide non poreux. Par conséquent, ces condensats ne possèdent pas de micropores de largeur inférieure à deux diamètres moléculaires ($\sim 8 \text{ \AA}$), mis à part éventuellement une très faible quantité ($< 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'échantillon N° 15 et $< 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'échantillon N° 13).

Par contre, l'augmentation plus rapide des quantités adsorbées au-delà de ce recouvrement met en évidence une condensation dans des pores de largeur supérieure à 8 \AA . Dans ce type de micropores, de largeur comprise entre 8 et 18 \AA environ, la condensation des gaz est favorisée par un effet d'adsorption coopérative des molécules. Ce mécanisme est différent de la condensation due à un accroissement du potentiel d'adsorption dans les pores de largeur inférieure à 8 \AA [Gregg et Sing (1982) p. 242].

Il semblerait donc que les poudres de glace condensées à 77 K ne possèdent quasiment pas de micropores de très petite taille. Par contre, des pores, dont la taille minimale se situerait vers 8 \AA , y sont présents dans ces condensats.

Si, l'on compare maintenant la forme des isothermes, on constate que la partie haute pression de l'isotherme possède une pente plus faible lorsque l'échantillon est condensé plus lentement [Figure 4.35].

Cette caractéristique des isothermes suggère que les pores très larges ($\phi > 20 \text{ \AA}$) sont présents en moins grande proportion dans les glaces obtenues avec un flux de vapeur plus faible.

L'ensemble des caractéristiques précédentes vont dans le sens de l'existence d'une importante porosité au sein de ces échantillons ; cette porosité semble couvrir un spectre de taille très large, partant des pores ayant au moins 8 \AA de large jusqu'aux macropores ($r > 200 \text{ \AA}$).

En outre, le volume total des pores ainsi que sa répartition en fonction de la largeur des pores apparaît fortement dépendant des conditions dans lesquelles a été condensé l'échantillon de glace ; une vitesse lente tendant à favoriser la formation des pores les plus fins.

Une analyse plus quantitative de cette porosité sera faite après avoir fait le tour de l'ensemble des propriétés d'adsorption de ces condensats poreux (cf. §. 3.2.4).

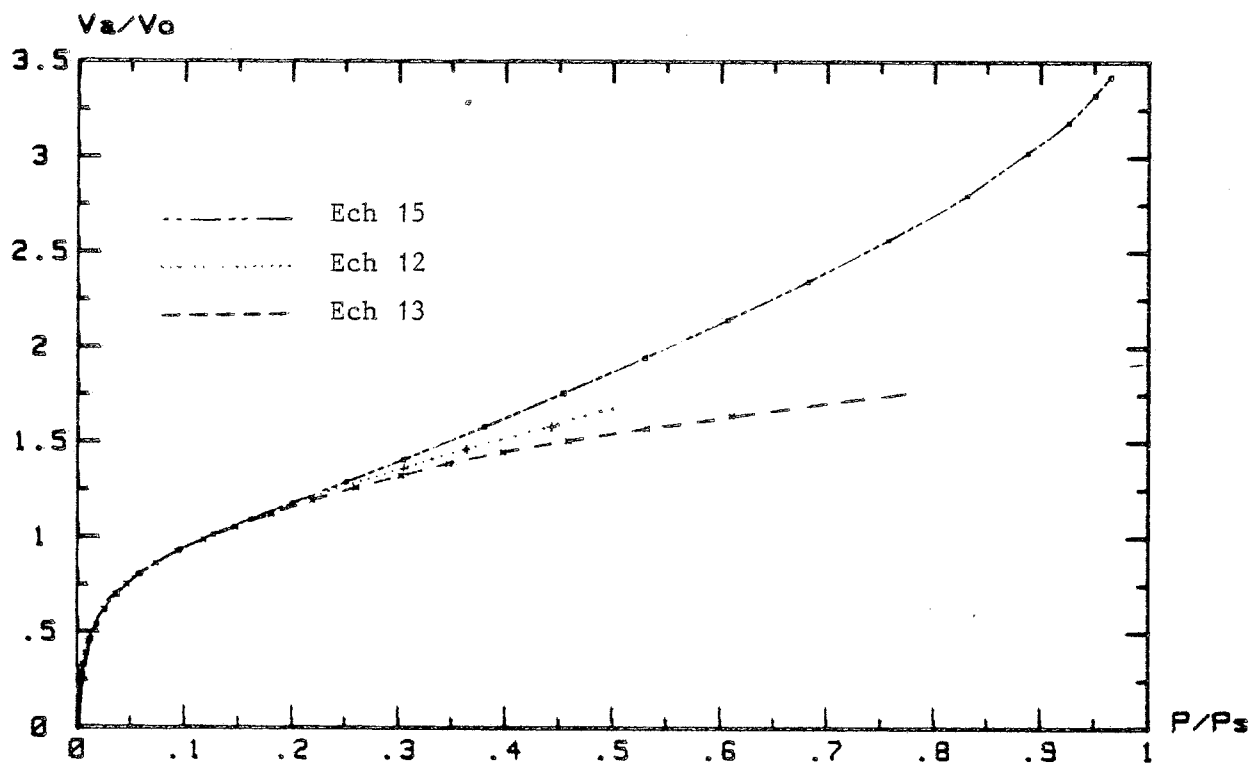


Figure 4.35 : ISOTHERME D'ADSORPTION N_2 (77K) $\theta=f(X)$
sur différents ech. de Glace Condensés à 77K.

3.2.2. Analyse des caractéristiques B.E.T.

Les isothermes d'azote et d'argon possèdent généralement une droite B.E.T. bien définie mais plus réduite du côté des basses pressions. La zone de validité de la droite B.E.T. pour l'Azote se situe entre $0,06 < X < 0,23$ et entre $0,10 < X < 0,24$ pour l'Argon. Une mesure des volumes V_0 est possible à partir de ces droites.

Dans le tableau ci-dessous sont réunies les valeurs de V_0 , C et ΔQ calculées pour la première isotherme d'azote et d'argon mesurée sur chacun des quatre échantillons. Le rapport $V_0(N_2)/V_0(Ar)$ estimé à partir des valeurs de V_0 ainsi que la "surface spécifique apparente" tirée de la première isotherme y sont aussi joints.

Ech. N°	Vitesse de condensation μ/h	Vo (cm ³ TPN/g)		C		ΔQ (J/mol)		$\frac{V_0(N_2)}{V_0(Ar)}$	Swa m ² /g
		N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar		
10	1400	/	0,62	/	11,2	/	1550	/	2,6
15	110	7,88 (1)	8,75 (2)	41,2	8,8	2380	1400	0,90 $\pm 0,005$	34,3
12	70	26,4 (2)	32,6 (1)	45,0	10,3	2440	1500	0,84 $\pm 0,01$	126
13	7	59,2 (3)	82,9 (1)	50,0	10,3	2510	1500	0,80 $\pm 0,005$	290

Tableau 4.10 : Caractéristiques B.E.T. des glaces condensées à 77 K

() : Les chiffres entre parenthèses indiquent l'ordre dans lequel ont été faites les mesures .

Tout d'abord, l'échantillon N° 10, condensé sous des conditions de température mal contrôlées à cause de la forte vitesse de condensation ($\Delta T > 25$ K, eq [4.2.2]), présente une faible capacité d'adsorption et une chaleur nette d'adsorption légèrement supérieure à celles des autres échantillons. Dans la suite on ne tiendra pas compte de cet échantillon.

Pour les autres échantillons, on peut d'abord remarquer les constantes B.E.T. et les chaleurs nettes d'adsorption plus faibles que celles mesurées avec les monocristaux de glace broyés (cf.S. 2.1.2.2) De plus, une légère augmentation de ces valeurs accompagne une augmentation de la capacité d'adsorption. Pour l'azote la constante C varie de 42 à 50 entre les échantillons N° 15 et 13.

Cette faible variation de ΔQ (5 %) n'est pas vraiment significative étant donné les hypothèses de la théorie B.E.T.

Par contre, les valeurs plus faibles des chaleurs nettes d'adsorption B.E.T., aussi bien pour N_2 que pour Ar, suggèrent une nature de la surface légèrement différente. Une origine possible de cet écart est la structure amorphe de la glace condensée à ces températures [cf. §. III. 2.3.2.].

En outre, ce résultat confirme l'absence de micropores de largeur inférieure à 8 Å.

Le résultat le plus intéressant qui ressort de ce tableau est constitué par les faibles valeurs du rapport $V_o(N_2)/V_o(Ar)$ et leur diminution avec une augmentation des capacités d'adsorption. L'évolution de ce rapport est directement liée aux comportements respectifs des isothermes de N_2 et Ar [Figure 4.29]. La comparaison avec la glace Ih broyée, de rapport égal à 1,16, est encore plus nette.

On a vu précédemment que l'on pouvait exclure l'existence de micropores dans les poudres broyées (cf. §. 2.2.2.2). On a aussi montré que le comportement particulier de l'argon adsorbé sur cette poudre s'expliquait par une densité de la phase adsorbée plus faible que celle du liquide (ou du solide) et que ceci était dû à une énergie d'adsorption trop faible pour s'opposer aux mouvements d'agitation thermique des molécules adsorbées. (cf. §. 2.1.2).

Par contre, pour les glaces condensées à basse température, une certaine proportion des pores présents ont des largeurs comprises entre 2 et 5 diamètres moléculaires. Dans ces pores la condensation des gaz est fortement favorisée par un effet coopératif des molécules.

Il en résulte que, malgré la faible énergie d'adsorption de l'argon sur une surface libre, celui-ci peut se condenser dans ces pores avec une densité proche de l'état liquide, ou solide suivant la température. L'azote, quant à lui, s'adsorbe avec la densité de la phase liquide aussi bien sur un solide non poreux que dans des pores.

Cette différence de comportement de l'argon est valable de la même manière pour la condensation capillaire dans les pores de plus grandes tailles.

Considérons maintenant un solide possédant une distribution de taille des pores très étendue, (de 8 Å à 1000 Å par exemple) avec éventuellement une surface externe. Lorsque la pression nécessaire pour créer une monocouche sur une surface libre est atteinte, quasiment tous les pores de largeur inférieure à environ 18 Å sont remplis d'adsorbat à l'état condensé alors que la surface des autres pores et la surface externe ne sont tapissées que d'une couche monomoléculaire ayant la même densité que sur un même solide non poreux.

Si, le solide est entièrement microporeux les capacités d'adsorption en volume équivalent de la phase condensée sont identiques et le rapport des volumes TPN est donc égal au rapport inverse des volumes molaires V_M de ces phases (règle de Gurvitch).

A 77 K l'azote se condense à l'état liquide, par contre l'argon, dont le point triple est à 83,8 K, se condense probablement à l'état solide,

$$\text{d'où} \quad \frac{V_o \text{ TPN (N}_2\text{)}}{V_o \text{ TPN (Ar) microporeux}} = \frac{V_M \text{ (Ar)}_s}{V_M \text{ (N}_2\text{)}_L} = 0,712 \quad \text{à 77 K} \quad [4.24]$$

Cependant, plusieurs effets, décrits au chapitre I.6.1, peuvent modifier dans une certaine mesure cette valeur. C'est le cas des problèmes d'empilement des molécules dans les pores de quelques diamètres moléculaires de large : la définition macroscopique de la densité devient alors caduque.

D'un autre côté, le rapport des volumes T.P.N. a été trouvé égal à 1,16 (à 77 K) sur une poudre non poreuse (S. 2.1.2.2). Cette valeur, valable sur cette poudre cristalline, est probablement légèrement différente sur une surface amorphe à cause des énergies d'adsorption encore plus faibles.

Quoiqu'il en soit, tous ces effets vont dans le sens d'un écart encore plus marqué entre les valeurs de ce rapport pour une glace microporeuse et pour une glace non poreuse.

Un échantillon de glace possédant à la fois des pores de diamètres inférieurs à 18 Å et des pores de diamètres supérieurs aura, sans aucun doute, un rapport des capacités d'adsorption compris entre ces deux valeurs extrêmes. En outre, ce rapport est caractéristique de la proportion de micropores présents et sera d'autant plus faible que cette proportion est forte.

Des calculs détaillés basés sur cette propriété originale de l'adsorption de l'argon sur la glace seront développés au paragraphe suivant.

3.2.3. Calcul des volumes poreux

Dans ce paragraphe on se propose de faire une étude plus quantitative des volumes poreux et de leurs distributions en fonction de la taille des pores.

Du fait de l'extrême complexité des phénomènes d'adsorption ayant lieu dans les pores de rayons inférieurs à 18 Å, seule une estimation de leur volume total peut être faite (pas moins de 4 mécanismes différents s'échelonnent dans cette gamme de taille allant de 1 à 10 diamètres moléculaires [Gregg et Sing (1982) p 242].

3.2.3.1 Distribution des pores de transition

Pour l'échantillon N° 12, avec lequel une isotherme complète adsorption + désorption a été faite avec N_2 , on a fait un calcul de distribution de taille et de volume des pores en utilisant la méthode d'intégration numérique de Pierce (1953). Cette méthode utilise l'équation de Kelvin et est donc limitée aux pores de rayons supérieurs à 18 Å.

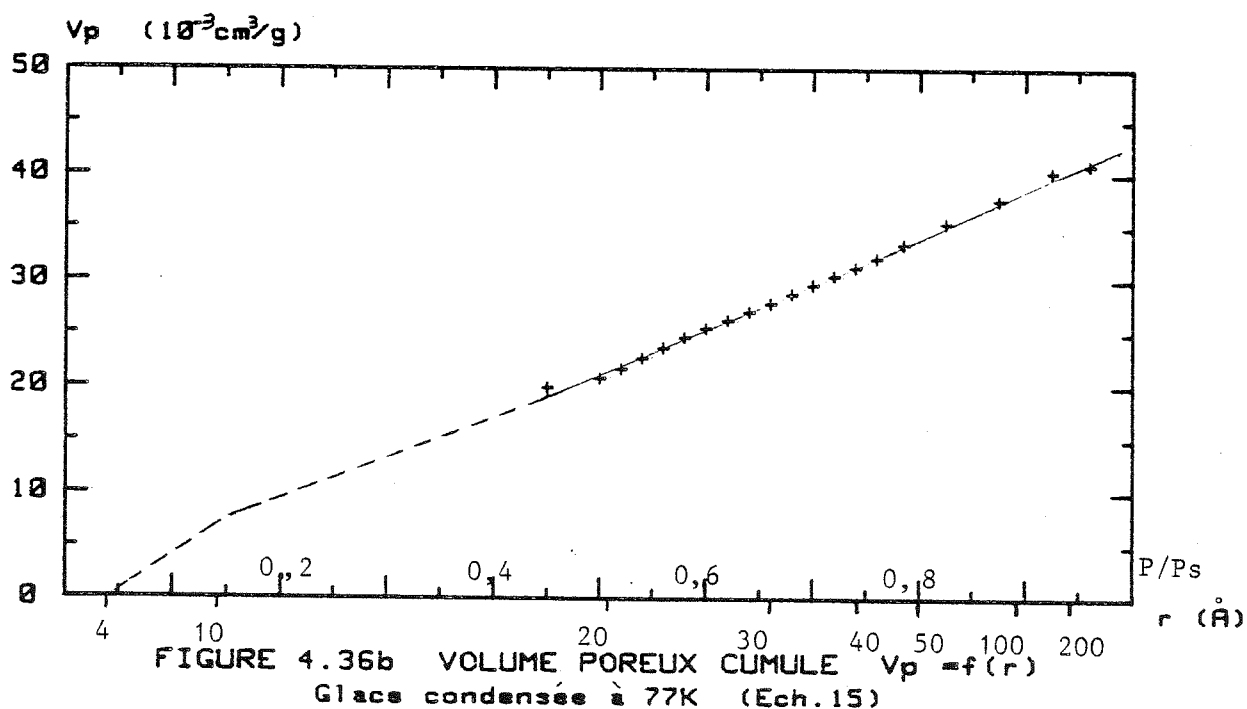
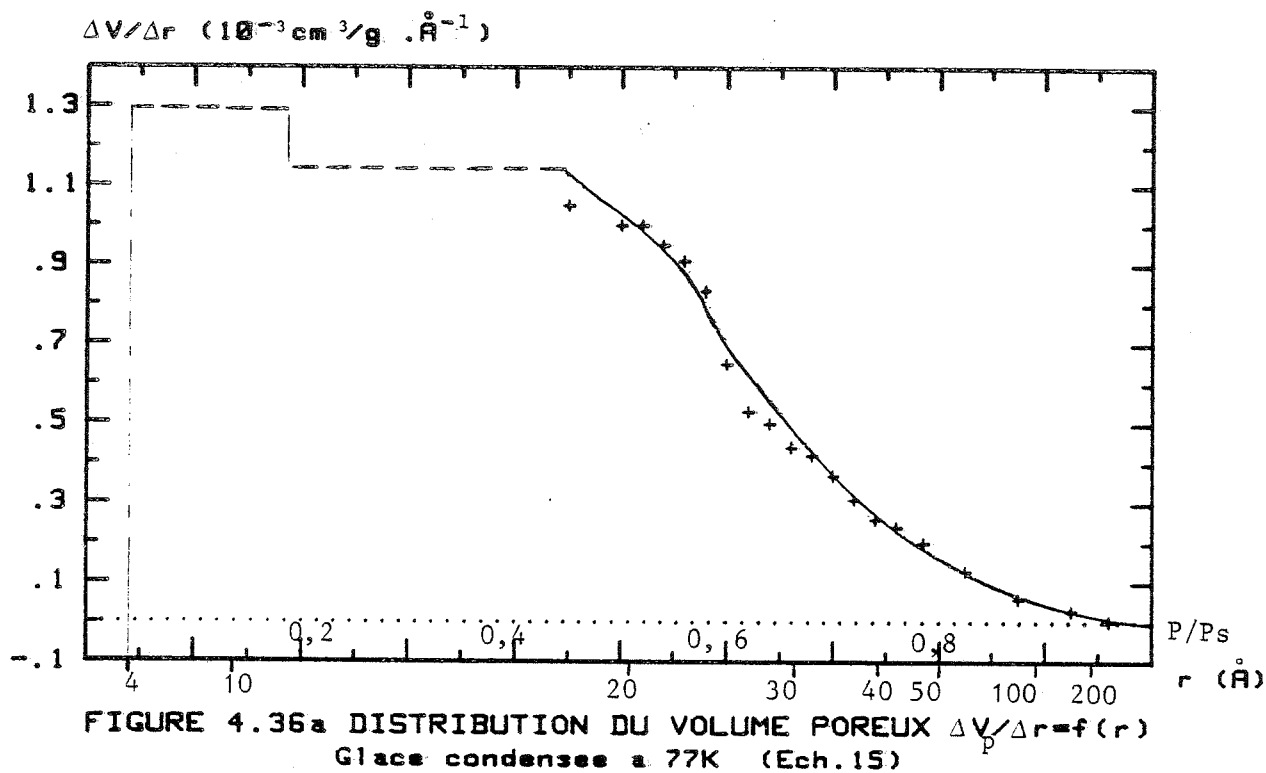
Cependant, cette procédure de calcul nécessite la connaissance de l'épaisseur de la couche adsorbée sur une surface libre en fonction de la pression. Cette courbe est généralement tirée d'une isotherme effectuée sur un solide de même nature mais non poreux. Les comparaisons faites précédemment montrent que celles obtenues sur les poudres broyées constituent une bonne référence.

Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau 4.11 et tracés figure 4.36 a.

r_p (Å)	240	150	85	58	47	42	39	36	33,5	31,5
V_p ($10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$)	0,75	2,65	2,20	2,00	1,30	0,85	0,80	0,85	0,85	0,90
S_w (m^2/g)	0,06	0,36	0,52	0,68	0,55	0,40	0,40	0,48	0,52	0,60
r_p (Å)	29,5	27,7	26,0	24,7	23,4	22,2	21,2	20,2	19,3	18,0
V_p	0,80	0,80	0,75	0,85	1,00	1,00	1,00	0,90	0,90	0,90
S_w	0,55	0,60	0,60	0,68	0,85	0,90	0,95	0,90	0,90	0,90
V_p	22,10									
TOTAL										
S_w	12,40									

Tableau 4.11 : Distribution des pores de transition (Ech N° 15)

En-dessous de 18 Å la condensation capillaire disparaît brusquement à cause de l'effet des forces de tension superficielle. On peut faire une estimation du volume des pores compris entre approximativement 14 et 18 Å à l'aide de la chute de la courbe de désorption autour de $P/P_s = 0,42$ [Figure 4. 30 a]. La valeur calculée est de $0,010 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec une surface de l'ordre de $12 \text{ m}^2/\text{g}$.



Il faut préciser qu'il existe très probablement des pores de rayons supérieurs à 200 Å, comme le suggère le début d'asymptote de l'isotherme aux pressions proches de la saturation. Cependant, leur contribution à la surface est négligeable et la méthode de mesure du volume poreux par condensation capillaire devient inadéquate au-delà de cette taille.

Le volume total des pores de rayon inférieur à 200 Å peut donc être lu directement sur l'isotherme à $P/P_s = 0,95$. Sa valeur est de $0,041 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le volume des pores de rayon compris entre 4 et 14 Å peut alors être estimé par soustraction du volume des pores de tailles supérieures. Pour cet échantillon on obtient $0,009 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ces valeurs sont reportées sur la figure 4.36 a et le volume poreux cumulé est tracé pour l'ensemble des tailles des pores [Figure 4.36 b].

3.2.3.2 Calcul du volume microporeux à partir de $V_o(N_2)/V_o(Ar)$

Dans ce paragraphe, on propose une méthode originale d'estimation du volume microporeux et de la surface totale des autres pores sur la base du rapport des capacités d'adsorption $V_o(N_2)/V_o(Ar)$.

On utilisera ici le terme "micropore" pour tous les pores de largeur inférieure à 18 Å. Cependant, on gardera à l'esprit que dans notre cas ces micropores sont limités au domaine de tailles allant de 8 à 18 Å.

On a vu au paragraphe précédent que le rapport $V_o(N_2)/V_o(Ar)$ a une valeur très faible avec ces condensats (0,80 à 0,90 au lieu de 1,16 sur une surface libre) et qu'il varie avec les échantillons. Cette différence de comportement de l'argon adsorbé sur une surface libre ou condensé dans un micropore fournit un moyen d'estimation simple de leur surface et de leur volume respectivement.

On peut estimer que l'adsorbat remplit complètement les micropores lorsque la pression P_o nécessaire à la formation d'une monocouche sur une surface libre est atteinte. La capacité d'adsorption V_{o_c} , mesurée ici en volume équivalent de la phase condensée (liquide pour N_2 , solide pour Ar à 77 K) est alors la somme du volume total des micropores, V_{mp} , et du volume de la monocouche, V_{s_p} , adsorbée sur les pores de tailles supérieures (ramené aussi à la densité de l'état condensé).

$$\text{soit : } V_{0c} = V_{mp} + V_{sp} \frac{e(TPN)}{e_c} \quad [4.25]$$

V_{sp} est lié à la surface des pores autres que les micropores, Sw_p , par :

$$V_{sp} = \frac{Sw_p}{0,2687 \overline{\sigma_e}} \quad [4.26]$$

où $\overline{\sigma_e}$ est l'aire moléculaire effective du gaz adsorbé sur une surface libre.

$$\text{On pose pour } N_2 \text{ et Ar } k_{A \text{ ou } N} = \frac{1}{0,2687 \overline{\sigma_e}} \cdot \frac{e(TPN)}{e_c} \quad [4.27]$$

où e_c est la densité de la phase condensée

le volume microporeux et la surface des pores peuvent alors s'exprimer par :

$$V_{mp} = \frac{k_N V_{0s} (Ar) - k_A V_{0L} (N_2)}{k_N - k_A} \quad [4.28]$$

$$Sw_p = \frac{V_{0L} (N_2) - V_{0s} (Ar)}{k_N - k_A} \quad [4.29]$$

pour l'azote condensé à l'état liquide : $k_N = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ (cm}^3/\text{m}^2\text{)}$

et pour l'argon à l'état solide : $k_A = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ (cm}^3/\text{m}^2\text{)}$

Les valeurs de V_{mp} et Sw_p calculées par cette méthode pour nos différents échantillons, sont réunies dans le tableau page suivante.

N° Echantillon	15	12	13
Vitesse de Condensation (μ/h)	110	70	7
$V_{oL} (N_2)$ (cm^3/g)	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$9,14 \cdot 10^{-2}$
$V_{oS} (Ar)$ (cm^3/g)	$0,96 \cdot 10^{-2}$	$3,46 \cdot 10^{-2}$	$8,14 \cdot 10^{-2}$
$\frac{V_{oL} (N_2)}{V_{oS} (Ar)}$	1,265	1,180	1,120
V_{mp} (cm^3/g)	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
Sw_p (m^2/g)	18,5	45,2	73,0

Tableau 4.12 Volume microporeux et surface des pores de transition

On remarque que cette méthode fournit une valeur de la surface des autres pores assez proche des $24 m^2/g$ calculés pour les pores de rayon supérieurs à 14 \AA (ech. 15).

Cependant, le point le plus intéressant est la très forte augmentation du volume microporeux mesuré lorsque le taux de condensation est diminué. En effet, ce volume est environ 10 fois plus important pour l'échantillon N° 13 que pour l'échantillon N° 15. En outre, la proportion de micropores semble augmenter dans le même sens.

Bien qu'il ne soit pas possible d'accéder directement au volume poreux total V_{pT} (pores $< 200 \text{ \AA}$ de rayon), on peut en faire une estimation en extrapolant les isothermes pour les échantillons N° 12 et 13 jusqu'à une pression relative de 0,95 [Figure 4. 35]. La proportion de volume poreux sous forme de micropores et le rayon moyen des pores de transition r_p peuvent alors être estimés. Ces valeurs sont réunies dans le tableau 4.13.

N° Echantillon	15	12	13
V_{pT} (cm^3/g)	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$16,7 \cdot 10^{-2}$
$\frac{V_{mp}}{V_{pT}}$	14 %	27 %	40 %
\bar{r}_p	38 \AA	30 \AA	27 \AA

Tableau 4.13 Proportion de micropores et rayon moyen des pores de transition

Le rayon moyen des pores de transition a été calculé par :

$$\bar{r}_p = \frac{2(V_{PT} - V_{mp})}{S_{w_p}} \quad [4.30]$$

D'après ce calcul, il ressort que la proportion de volume poreux dû aux pores de 8 à 18 Å croît avec la réduction de la vitesse de condensation de l'échantillon. En outre, il semblerait que le rayon moyen des autres pores diminue aussi.

L'ensemble de ces résultats est en accord qualitatif avec l'évolution des valeurs et de la forme des isothermes d'adsorption de N₂ et Ar. Malheureusement, il n'est pas possible de vérifier directement la validité des résultats fournis par cette méthode.

Cependant, on notera que les seules hypothèses faites pour ces calculs sont :

- Un même remplissage des micropores pour N₂ et Ar quand une "monocouche statistique" est construite sur le reste de la surface ;
- Une condensation de l'argon avec une densité moyenne égale à celle de l'état solide dans les micropores et une adsorption avec une aire moléculaire de 18,8 Å² sur une surface libre.

Si, l'on suppose que l'argon se condense dans les micropores avec une densité proche de celle de l'état liquide, toutes les valeurs de volume microporeux sont à majorer uniformément de 35 %. Par contre, la surface des pores de transition est réduite de 30 % pour l'échantillon N° 15 et est divisée par 10 pour l'échantillon N° 13. Dans cette hypothèse, le rayon moyen des pores de transition serait de 52 Å pour l'échantillon N° 15 et de plus de 200 Å pour le N° 13 !...

L'ensemble des effets supplémentaires (lamis moléculaire, problèmes d'empilement, aire moléculaire de l'argon supérieure à 18,8 Å²,...), négligés dans ce calcul, vont dans le sens d'une valeur plus importante du volume microporeux calculé.

Bien qu'il ne soit pas possible de donner une valeur précise à la taille limite des pores concernés par le volume microporeux calculé par cette méthode, on peut la situer entre 16 et 20 Å de largeur.

Bien qu'aucune comparaison directe n'ait pu être faite avec une glace amorphe non poreuse, il est possible de conclure sur la structure poreuse des condensats de glace amorphe obtenus par déposition lente de vapeur d'eau sur un substrat maintenu à 77 K. Leurs principales caractéristiques mises à jour ici sont :

- Une structure poreuse couvrant une large gamme de tailles : d'environ 8 Å à des valeurs dépassant probablement les 1000 Å ;

- Une importante quantité de pores de 8 à 20 Å de large (jusqu'à $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$) dont le volume ainsi que la proportion augmentent rapidement lorsque le taux de condensation de la vapeur d'eau est réduit.

En outre, le rayon moyen de l'ensemble de ces pores semble aussi diminuer.

3.3 Evolution des condensats amorphes

3.3.1. Evolution à basse température (77 K, 87 K)

Lorsque plusieurs isothermes d'un même gaz sont faites successivement à 77 K sur un des échantillons condensé à cette température, on observe une diminution progressive des isothermes absolues $V_a(X)$ [Figure 4. 37].

Cette réduction de capacité d'adsorption est d'autant plus marquée que sa valeur initiale est élevée. Par exemple, on a observé une diminution d'environ 25 % en 110 heures pour l'échantillon N° 13 alors qu'elle n'est que de 6 % en 40 heures pour l'échantillon N° 12. La masse de glace récupérée en fin d'expérience n'ayant pas changé, on peut exclure une perte de fines particules lors du pompage.

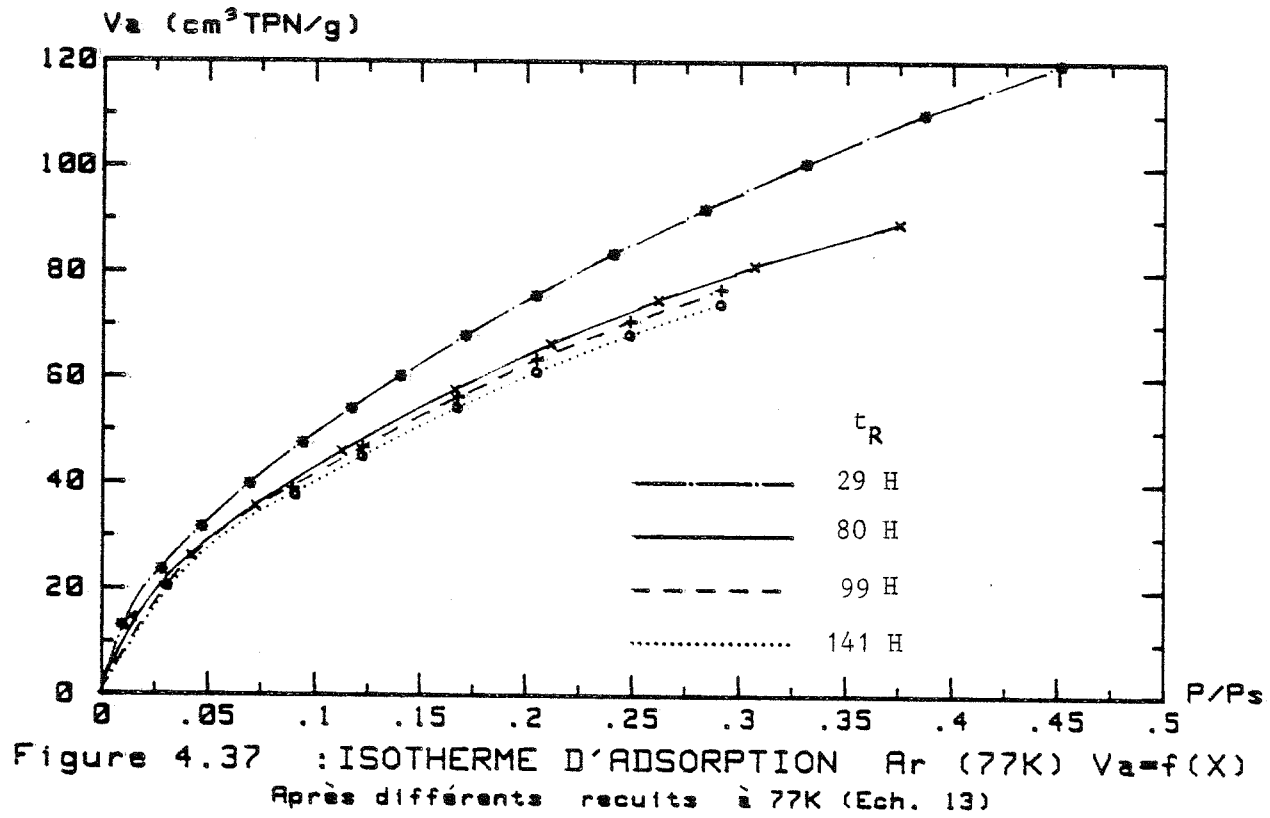
Les effets de recuit dus aux quantités de chaleur dégagées lors de l'adsorption ont été réduites au minimum en effectuant les détentes très lentement ($\sim 2 \text{ mn}$). De cette manière, le flux de chaleur transmis à la glace par l'adsorbat, n'excède pas le flux de chaleur latente libéré lors de la condensation de l'échantillon ($5 \cdot 10^{-2} \text{ J/s}$ pour l'échantillon N° 13). Il faut aussi rappeler qu'avec notre système de mesure le gaz détendu sur la poudre est déjà à 77 K.

Avec toutes ces précautions on a enregistré l'évolution de la capacité d'adsorption V_0 de l'argon en fonction du temps [Figure 4.38 a]. La fin de la condensation de l'échantillon a été prise comme instant initial et les temps de recuits sont calculés au point de l'isotherme le plus proche de la valeur de V_0 . L'incertitude sur ce temps est de l'ordre de 30 minutes.

On observe un type de décroissance semblable à celui observé avec les poudres broyées (cf. IV.2.2.3). Le tracé de cette courbe en coordonnées logarithmiques fournit aussi une droite dont les caractéristiques sont [Figure 4.38 b] :

$$K_v = 418 (\text{cm}^3/\text{g}, \text{s}) \text{ et } \beta = 0,140$$

Ces résultats montrent la grande instabilité de ces condensats. La comparaison avec les glaces broyées est encore plus frappante (aucune évolution décelable).



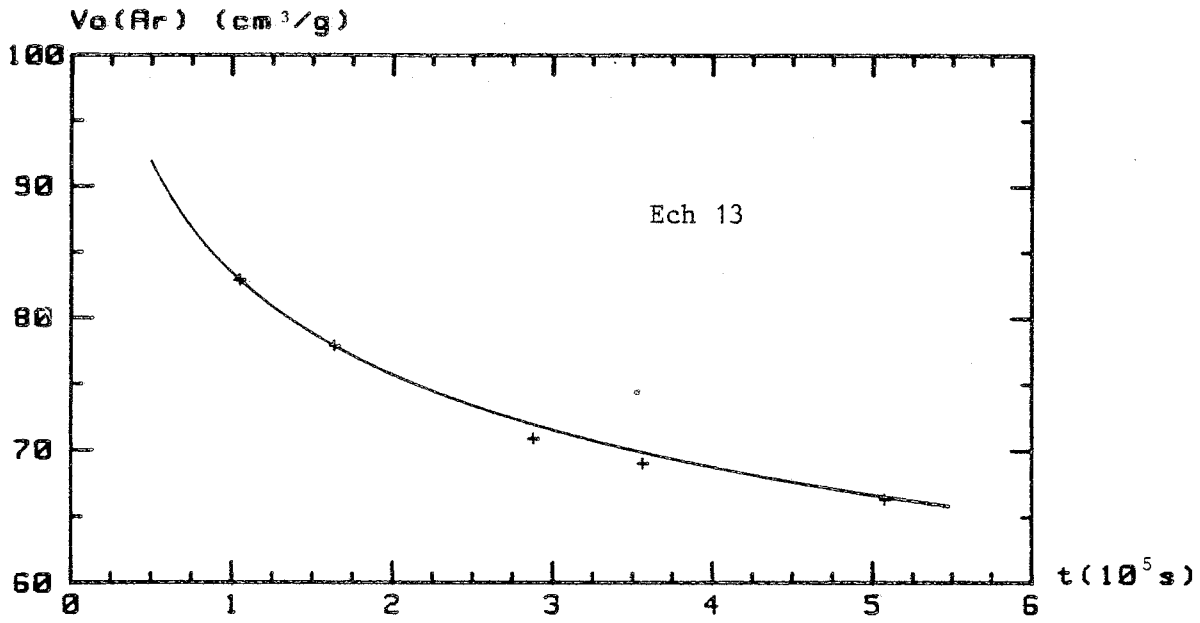


FIGURE 4.38a CINETIQUE D'EVOLUTION $V_o=f(t)$
Glace condensée à 77K ,recuite à 77K

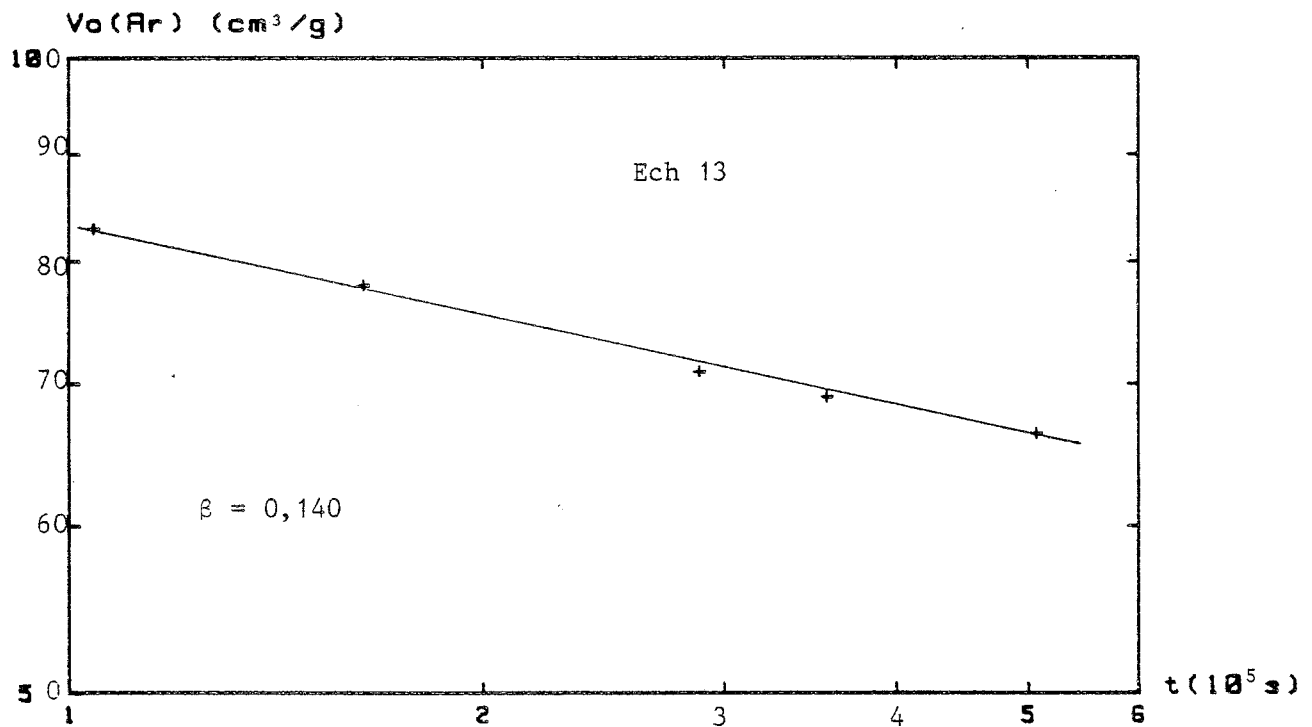


FIGURE 4.38b CINETIQUE D'EVOLUTION $\text{Log}(V_o)=f(\text{Log}(t))$
Glace condensée à 77K ,recuite à 77K

Malheureusement, il est actuellement impossible de tirer les constantes dynamiques K_0 , α , E_a et Sw_0 à partir de cette seule mesure (cf. IV.2.2.3.2). Un problème supplémentaire intervient avec ces condensats poreux, car l'on n'a pas accès directement à la valeur réelle de la surface spécifique Sw , la grandeur mesurée Vo étant, en fait, la somme d'un volume (pores de diamètre $< 18 \text{ \AA}$) et d'un terme proportionnel à une surface (pores de transition).

Cette évolution est liée sans aucun doute à la très forte énergie de surface développée par ces condensats et le phénomène à la base de leur évolution est vraisemblablement le même que pour les poudres broyées, c'est-à-dire, une diffusion de molécules d'eau à la surface.

Il est possible d'estimer les énergies d'activation en jeu à partir des vitesses d'évolution (eq.[4.15] et en utilisant les "constantes géométriques" K_0 et α de la loi d'évolution trouvée pour les poudres broyées (eq. [4.17]).

$$\frac{dSw}{dt} = K_0 Sw^{-\alpha} e^{-E_a/kT} \quad [4.31]$$

On trouve des valeurs de E_a variant de 0,14 eV à 0,16 eV au cours de l'évolution de l'échantillon N° 13 (On a pris ici $Sw \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ comme surface spécifique réelle).

En outre, lors de mesures à 87 K avec l'échantillon N° 12, on a observé une évolution environ 20 fois plus rapide qu'à 77 K (Vo diminue de 30 % en 8 heures). De ce rapport de vitesse, on tire une énergie d'activation de $0,17 \pm 0,03 \text{ eV}$.

Ces faibles valeurs sont compatibles avec la forte instabilité de la surface. La valeur mesurée pour l'échantillon N° 13 ne constitue cependant qu'une estimation car le terme $K_0 Sw^{-\alpha}$ liant le mécanisme de diffusion avec le "processus géométrique" de diminution de la surface de ces condensats est probablement très différents de celui régissant l'évolution des poudres broyées. Leur structure amorphe ainsi que la présence de pores de quelques diamètres moléculaires de large ayant sûrement une influence prépondérante sur le phénomène.

Bien qu'une évolution du système poreux soit suspectée, aucun changement net dans la forme des isothermes n'a été observé. Cette évolution constitue probablement un stade de "précristallisation" à la surface de ces condensats amorphes.

La glace amorphe, obtenue par condensation de vapeur d'eau à 77 K, n'est donc pas stable à cette température. Son évolution commence certainement dès le début de sa condensation et dépend alors du taux de condensation de la vapeur.

Les fortes différences observées dans les capacités d'adsorption des différents échantillons sont donc liées à un effet de recuit provoqué par la libération de la chaleur latente de condensation. Par conséquent, les poudres obtenues avec un taux de condensation plus élevé ont beaucoup plus évolué mais sont aussi plus stables.

Il semble donc impossible d'obtenir des condensats amorphes, stables à 77 K et ayant, en outre, une grande surface spécifique.

3.3.2 Evolution à haute température (195 K)

Pour étudier l'évolution de ces condensats à plus haute température on a effectué des recuits à 195 K en présence d'argon. A 77 K (ou 87 K), ce gaz se trouve en partie adsorbé dans les pores du condensat, l'autre partie se trouvant en phase gazeuse (P_i).

L'évolution de la pression a été enregistrée directement lors du recuit. Il est cependant très difficile de séparer l'augmentation de pression due à la désorption et celle due au réchauffement du gaz. On se limitera ici à un calcul de la quantité de gaz occlu lors de l'évolution de l'échantillon.

Pour pouvoir faire ce calcul facilement on replonge tout le système à 77 K et on fait le bilan molaire :

$$n_{\text{occlu}} = n_i \text{ adsorbé} + n_i \text{ gaz} - (n_f \text{ adsorbé} + n_f \text{ gaz}) \quad [4.32]$$

Une isotherme d'adsorption à cette température est nécessaire pour évaluer la quantité de gaz adsorbée sur l'échantillon recuit. Les mesures faites avec l'argon montrent que les quantités adsorbées sont inférieures à $0,02 \text{ cm}^3 \text{ TPN/g}$, ce qui donne une limite supérieure de $0,1 \text{ m}^2$ pour la surface totale de l'échantillon.

Le volume occlu, la surface spécifique initiale et après recuit, ainsi que les caractéristiques de chaque recuit sont réunis dans le tableau 4.14.

N° éch	T_i K	P_i mb	V_{a_i} $\text{cm}^3 \text{ TPN/g}$	$P_f(195\text{K})$ mb	V_{occlu} $\text{cm}^3 \text{ TPN/g}$	Sw_i m^2/g	Sw_f m^2/g
15	77,15	51,3	7,6	480	> 0,6	35	< 0,1
12	87,1	263,6	19,7	828	2,2	80	< 0,02
13	77,15	76,0	74,0	278,5	7,9	230	< 0,2

Tableau 4.14 Evolution des condensats amorphes à 195 K

On remarque que le volume occlu augmente avec la capacité d'adsorption (le volume adsorbé initial V_a a été choisi égal la capacité d'adsorption V_0 à 5 % près).

En outre, le rapport entre le volume occlu ramené à la densité de l'argon solide et le volume des pores de 8 à 18 Å estimé précédemment est toujours de l'ordre de 15 % (tableau 4.15).

Ech.	V_L occlu cm ³ /g	V_{mp} cm ³ /g	V_L occlu/ V_{mp}
15	$> 6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$> 12 \%$
12	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	16 %
13	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	15 %

Tableau 4.15 – Proposition de gaz occlu dans les petits pores ($\phi < 18$ Å)

Le résultat le plus intéressant est sans aucun doute la réduction extrêmement importante de la surface spécifique. Pour l'échantillon N° 12 cette réduction est dans un rapport supérieur à 4000, la surface finale étant inférieure à 8 fois la surface du substrat sur lequel il s'est condensé. Ce résultat confirme la très forte instabilité des glaces amorphes obtenues par condensation à basse température.

Du fait du réchauffement rapide (<2 minutes) effectué dans ces expériences préliminaires, il est difficile de séparer l'évolution du condensat intervenant au début du réchauffement de l'échantillon (pour $T < 130$ K) et l'effet des recristallisations successives amorphe-cubique et cubique-hexagonal, cette dernière étant peut-être incomplète après seulement 15 minutes à 195 K.

Il est probable que l'occlusion n'intervienne que dans la première phase de l'évolution. On aurait alors une compétition entre la vitesse de désorption et la vitesse d'occlusion des pores, les micropores jouant un rôle prépondérant car leur occlusion est facilitée par leur faible largeur (quelques diamètres moléculaires) et aussi par une évaporation plus lente.

Une autre explication possible est l'occlusion de gaz dans une structure clathrate lors des mesures d'adsorption et/ou lors de l'évolution. En effet, le volume de gaz occlu est semblable au volume tiré de l'hystérésis basse pression des isothermes.

IV.4 Conclusion

4.1 Glace hexagonale

L'étude entreprise ici sur la nature, la dynamique et les interactions de la surface de la glace hexagonale a été centrée sur un type de poudre particulier : les poudres obtenues par broyage de monocristaux, sous vide et à basse température (77 K).

Les échantillons obtenus par cette méthode ont des surfaces spécifiques variant dans une gamme limitée ($S_w = 1,40 \pm 0,25 \text{ m}^2/\text{g}$).

Ils possèdent, en outre, des propriétés d'adsorption très reproductibles et sont parfaitement stables à 77 K.

L'étude comparative de l'adsorption de l'azote et de l'argon sur ces surfaces a mis en évidence principalement deux caractéristiques :

- 1 - une chaleur moyenne d'adsorption deux fois plus élevée pour l'azote que pour l'argon ;
- 2 - un rapport des volumes des monocouches adsorbées $V_o(\text{N}_2)/V_o(\text{Ar})$ de moitié plus élevé que le rapport inverse des volumes molaires.

En effet, le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption donne une valeur moyenne de 3500 J/mole pour l'azote et de 1650 J/mole pour l'argon. Un bon accord avec la chaleur d'adsorption B.E.T est obtenu pour ce dernier alors que la valeur B.E.T. pour l'azote est inférieure de 25 % à la valeur moyenne réelle.

L'importante différence observée entre ces deux gaz ne peut s'interpréter que par une forte interaction entre le quadrupole de la molécule d'azote et une surface polaire.

D'un autre côté, l'argon n'interagit qu'assez faiblement avec la surface. L'aire moléculaire anormalement grande ($18,8 \text{ \AA}^2$), calculée à partir du rapport des volumes des monocouches de N_2 et Ar, peut s'interpréter par une grande mobilité de ce gaz à la surface de la glace, cette mobilité étant liée à sa faible énergie d'adsorption.

Ces deux résultats montrent d'un côté un aspect plutôt inerte de la surface des glaces broyées et, d'un autre côté, un caractère polaire assez marqué. Un comportement similaire ($\sigma = 18,3 \text{ \AA}^2$) peut être tiré des valeurs de capacité d'adsorption de N_2 et Ar publiés par Nair et Adamson (1970). Cependant, les chaleurs isostériques d'adsorption de l'azote sur ces microgouttelettes précipitées à l'azote liquide présentent des valeurs plus faibles que celles trouvées sur nos poudres. On peut supposer que cette différence provient du mode de formation de la surface.

Malheureusement, les quelques tentatives de mesure d'adsorption effectuées sur des poudres de glace hexagonale obtenues directement par condensation à $T > 190$ K n'ont pas donné une précision suffisante du fait de très faibles surfaces spécifiques.

Il n'a donc pas été possible de tester l'influence du processus de formation sur la nature de la surface. Une étude de ce type serait sans aucun doute très intéressante. Elle permettrait en plus de déterminer les caractéristiques d'adsorption sur les surfaces cristallographiques presque parfaites développées par condensation sous certaines conditions de température et de sursaturation.

L'évolution des surfaces broyées à basse température a ensuite été testée en soumettant ces échantillons à des recuits à plus haute température.

On observe alors une importante réduction de leur capacité d'adsorption. Ce phénomène a déjà été observé par plusieurs auteurs sur différentes préparations de glace hexagonale provenant généralement de glace amorphe [Adamson et al (1967, 1969), Ocampo et Klinger (1980, 1982, 1983)]. Une chute de la chaleur d'adsorption B.E.T de l'azote accompagne apparemment la diminution de surface spécifique de ces échantillons.

Dans notre cas, aucun phénomène de ce type n'a été observé aussi bien dans les chaleurs d'adsorption B.E.T de l'azote et de l'argon, que dans la forme de leurs isothermes et que dans les courbes de chaleur isostériques (mesurées pour un seul recuit).

Il semble difficile pour l'instant d'expliquer cette différence de comportement. Il faut quand même noter que cette réduction de chaleur d'adsorption est déduite indirectement à partir des constantes B.E.T. Des mesures directes par calorimétrie d'adsorption sont nécessaires pour éclaircir ce point.

Il semblerait donc que la nature de la surface des poudres broyées ne soit pas modifiée par un séjour à plus haute température, et ceci pour des durées de recuit dépassant 2000 heures et des températures pouvant aller jusqu'à 238 K (plus haute température testée). Si, l'on considère la très forte évolution de la surface spécifique, on peut raisonnablement avancer que le caractère polaire de ces surfaces n'est pas dû au broyage. Il semblerait plutôt qu'il soit une caractéristique de la surface de la glace hexagonale.

Sans pouvoir trancher sur ce point très important, il faut noter les origines très différentes de notre glace (monocristal broyé) et des échantillons étudiés jusqu'à présent (cristallisation de glace amorphe, glace naturelle, neige).

Pour tenter de déterminer les mécanismes à l'origine de la très forte réduction de surface des poudres de glace, on en a étudié l'aspect dynamique.

L'analyse des cinétiques à trois températures différentes (190, 195 et 213 K) a permis d'exprimer la vitesse d'évolution sous une forme semblable à celle d'un mécanisme de diffusion. Le résultat le plus intéressant consiste dans la dépendance de l'énergie d'activation et de la constante de diffusion avec la surface spécifique de la poudre.

Cette dépendance suggère un mécanisme de surface devant, en outre, respecter l'invariabilité de la nature de cette surface.

A partir de ces quelques considérations, on suggère que la diffusion de molécules d'eau peut être le mécanisme à l'origine de l'évolution des poudres broyées. Bien que l'interprétation de ces résultats n'en soit qu'à un premier stade, on peut dégager quelques aspects de ce processus de diffusion et de piégeage des molécules d'eau sur ce type de surfaces très hétérogènes. Il faut considérer pour cela que la valeur de la surface spécifique S_w en mesure le degré d'hétérogénéité. Il semble alors logique que l'hétérogénéité influe sur l'énergie de formation des défauts migrants et sur leur distance de piégeage du fait de leur environnement.

L'analyse détaillée de ces facteurs permettra peut-être d'expliquer les très fortes valeurs des énergies d'activation calculées, en particulier, lorsque la surface devient plus homogène. Il est probable que les hypothèses faites pour passer du processus d'évolution de la surface au mécanisme de diffusion ne soient pas valable, et que le processus de piégeage des éléments diffusant joue un rôle important dans les vitesses d'évolution.

Malheureusement, aucune expérience similaire permettant des comparaisons n'a été faite dans ce domaine de températures.

Un des intérêts supplémentaires de cette étude est de pouvoir déterminer précisément l'état de la surface et la stabilité des poudres utilisées pour la formation des clathrates hydrates de CO_2 par réaction gaz-glace. On verra au chapitre VI que ces deux facteurs jouent un rôle prépondérant dans les premières phases de la réaction.

4.2 Glace condensée à 77 K

Le premier but de cette étude était de vérifier les fortes valeurs de surface spécifiques mesurées par Ghormley (1967) sur des échantillons de glace amorphe condensés à 77 K, et d'en étudier ensuite certaines caractéristiques.

Les principales caractéristiques de ces condensats mises en évidence grâce à l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote et d'argon sont :

- une très forte capacité d'adsorption de N_2 et Ar ainsi qu'un rapport de ces capacités, $V_0(N_2)/V_0(Ar)$, beaucoup plus faible que pour les monocristaux de glaces broyées ;
- une structure poreuse avec une distribution de taille très étendue allant d'environ 8 Å à plus de 1000 Å de largeur ;
- une proportion importante (jusqu'à 40 %) du volume poreux constitué par les plus petits pores (~ 8 Å à ~ 18 Å).

La présence d'une microporosité très fine (< 8 Å) semble pouvoir être écartée sur la base d'une comparaison entre les isothermes d'adsorption obtenues sur ces échantillons et celles obtenues sur les poudres broyées. Les faibles valeurs des chaleurs d'adsorption vont aussi dans le sens d'une absence de pores très étroits.

L'hystérésis observée à basse pression pourrait alors être due à une formation de clathrates hydrates lors des mesures d'adsorption.

En outre, la préparation de quatre échantillons avec des flux de vapeur très différents a mis en évidence l'influence de la vitesse de condensation sur les différentes caractéristiques de ces échantillons. Lorsque cette vitesse est réduite, on observe à la fois une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution du volume des pores de grandes tailles. Ce dernier effet se traduit par une forme des isothermes plus aplatie vers les hautes pressions sans qu'aucune modification sensible ne soit observable à basse pression où l'adsorption dans les petits pores prédomine.

Il semblerait donc qu'à 77 K une condensation plus lente favorise la création de petits pores au détriment des plus gros, sans étendre toutefois la distribution aux micropores de moins de deux diamètres moléculaires de large.

A partir des propriétés particulières de l'adsorption de l'argon sur une surface libre et de sa condensation dans les pores, on a proposé une méthode d'estimation du volume des petits pores. Les résultats obtenus avec cette méthode retracent bien l'augmentation du nombre et de la proportion des petits pores lorsque l'on diminue la vitesse de condensation. Il est cependant difficile de déterminer exactement la taille maximale des pores concernés par cette estimation.

Une dernière caractéristique des poudres de glace condensées à 77 K est leur instabilité à cette température. De plus, une évolution plus importante de la capacité d'adsorption est observée avec les échantillons condensés plus lentement.

En outre, lorsque ces échantillons sont rapidement réchauffés en présence de gaz, on observe une occlusion d'une partie de ce gaz. Ce phénomène peut avoir différentes origines qu'il n'est pas possible de discerner avec ces expériences préliminaires.

Les mécanismes possibles sont soit une compétition entre la désorption et l'effondrement de la structure poreuse, soit une formation de clathrates avant ou pendant l'évolution à haute température.

Sur la base de ces résultats, il est possible de faire le lien entre les caractéristiques des condensats et leur mode de formation. En effet, lorsque des molécules viennent se condenser sur un substrat suivant des directions sensiblement aléatoires, le condensat formé a une structure extrêmement poreuse à la condition que les molécules se trouvent figées à proximité immédiate de leur point de contact [Witten et Sander (1981)] (Figure 4.39).

Dans un agrégat de ce type, la porosité possède une distribution continue allant de la dimension atomique jusqu'à des tailles de l'ordre de grandeur de l'agrégat [Pfeifer et Avnir (1983)].

Si, l'on ajoute différents types de réorganisations à ce mécanisme, on peut obtenir des agrégats plus compacts. Le détail de la structure dépendra alors du mécanisme de condensation et du type de restructuration ayant lieu parallèlement.

Dans le cas de nos échantillons, la chaleur latente libérée lors de la condensation constitue la principale cause des effets de recuits.

On a vu au début du paragraphe IV.3 qu'une très faible vitesse de condensation peut déjà entraîner un échauffement local de l'agrégat. Si, l'on considère en plus la structure amorphe de la glace et le faible nombre de connections entre molécules à la surface de ces agrégats, on constate qu'un flux de vapeur extrêmement faible, de l'ordre de la molécule par seconde, est capable d'échauffer localement le condensat.

Ce mécanisme permet d'expliquer les fortes différences de structure entre les échantillons condensés à différentes vitesses. En effet, un flux de chaleur latente de condensation plus élevé maintient une énergie thermique plus importante à la surface. Le réarrangement des molécules d'eau dans un état plus stable est alors favorisé, la structure éliminant tout d'abord ses défauts les plus instables;

Dans cette évolution, les micropores les plus étroits sont probablement éliminés les premiers, ce qui peut expliquer leur absence dans nos échantillons. Cet effet de recuit induit par la condensation peut expliquer de la même manière la présence de pores plus larges dans les condensats obtenus avec des flux de vapeur plus élevés.

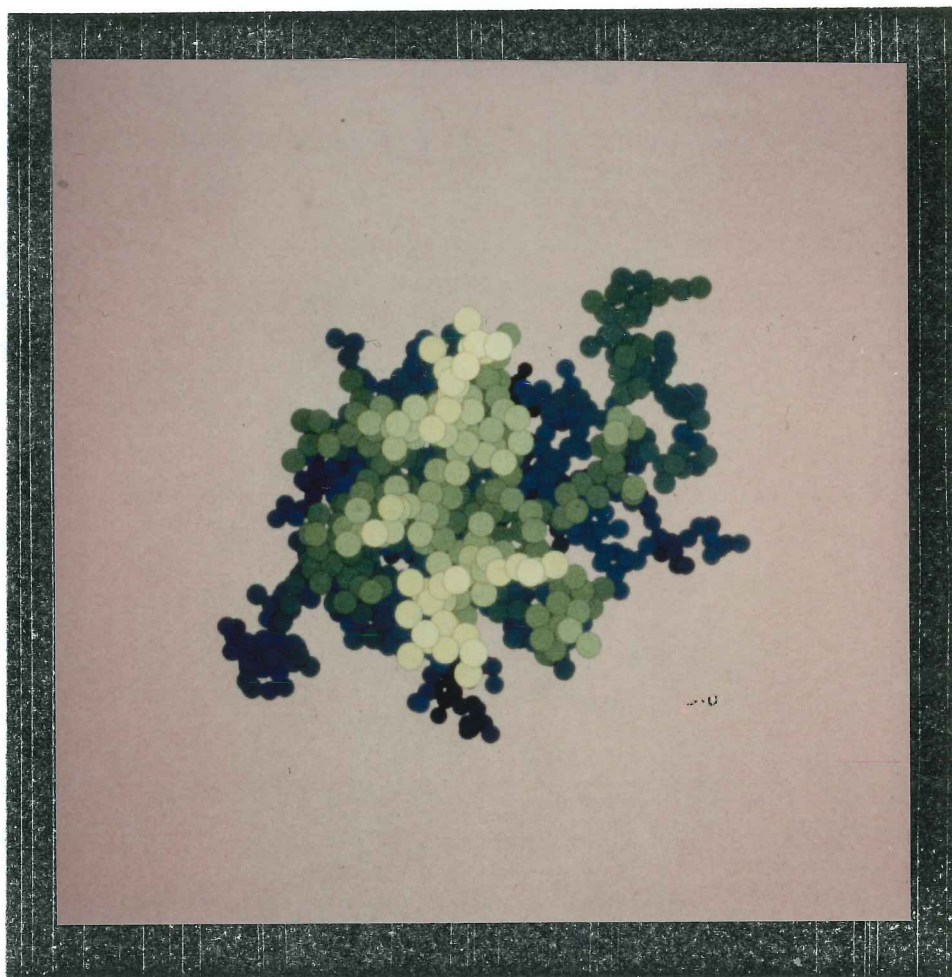


Figure 4.39 : Un agrégat obtenu par collage de particules browniennes sur un germe (modèle de Witten et Sanders). La couleur indique la profondeur. (Photo de Rémi Jullien, GPS-Orsay)

En outre, l'instabilité de ces condensats à 77 K est probablement due à la très forte énergie de surface qui subsiste encore après condensation, l'énergie d'agitation thermique des molécules à 77K étant encore suffisante pour faire évoluer la structure. Les très faibles énergies d'activation estimées pour cette évolution confirment cette instabilité ; elle est d'ailleurs plus marquée pour les condensats ayant le moins évolué pendant leur condensation, ce qui semble logique.

Ce type d'évolution à 77 K pour des échantillons condensés à cette même température ne semble pas avoir déjà été observée. Par contre, une évolution à des températures légèrement supérieures a été notée par Ghormley (1968) et Mayer et Pletzer (1985 a, b). Le premier a observé une libération de chaleur dès 88 K et l'a attribuée à un stade de précristallisation ; les seconds ont mesuré récemment une forte réduction de surface spécifique (de 400 à 40 m²/g) à 115 K sans modification apparente de la structure amorphe de leurs échantillons. D'un autre côté, à plus basse température Hagen a observé une évolution irréversible du spectre infrarouge dès 25 K pour des échantillons condensés à 10 K et Ghormley (1968) a enregistré la libération de 25 J/g entre 20 K et 77 K pour ses échantillons condensés à 20 K.

Tout ces résultats suggèrent que la structure microscopique des condensats de glace amorphe ainsi que leur stabilité dépendent fortement de leur température de condensation.

Il semblerait donc qu'une structure potentiellement plus instable soit formée lorsqu'une très basse température et une vitesse de condensation très faible sont utilisées.

Si, l'on considère à nouveau notre processus de condensation en se plaçant dans les conditions idéales (c'est-à-dire une très basse température, 10 K par exemple, et une très faible vitesse de condensation), on devrait obtenir un agrégat "parfait".

Plusieurs auteurs ont effectué des simulations numériques de ces phénomènes d'agrégation ; les agrégats obtenus sont toujours extrêmement poreux et ramifiés, le détail de leur structure dépendant d'un certain nombre de facteurs comme la géométrie du substrat, le libre parcours moyen et la forme des molécules [Witten et Sander (1981), Bensimon et al (1983), Jullien et al (1984)].

Actuellement, l'effort de compréhension de ce type de condensat s'est orienté vers l'étude des mécanismes de restructuration pouvant avoir lieu pendant et après l'agrégation ; les premiers résultats montrent que les différents modes d'évolution envisageables (rotation d'amas, diffusion en surface,...) conduisent à des structures extrêmement variées mais qui dépendent du mécanisme [Meakin et Jullien (1985)].

L'intérêt de ces modèles pour nos condensats de glace amorphe est de pouvoir prédire leur structure, leurs évolutions et leurs conséquences sur un certain nombre de phénomènes tels que l'adsorption, la désorption et l'occlusion des gaz, la recristallisation amorphe \rightarrow cubique, la formation de clathrates hydrates à basse température,....

En ce qui concerne l'adsorption des gaz par ces condensats, on a vu qu'ils possèdent une très forte capacité d'adsorption. Mayer et Pletzer (1986) ont même mesuré des capacités équivalentes à $400 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface.

Malgré qu'aucune microporosité de largeur inférieure à 8 \AA n'ait pu être détectée dans nos échantillons préparés à 77 K , il est plus que probable que des pores de taille comparable à celle des molécules soient présents dans les condensats obtenus à très basse température.

A partir d'études calorimétriques, Ghormley (1968) a observé que les condensats préparés à 20 K libéraient deux fois plus de chaleur lors d'un réchauffement à 153 K que ceux préparés à 77 K . Ce phénomène a été attribué à une décroissance de la surface et une valeur de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ a été estimée pour la surface spécifique initiale (à 20 K).

Cette valeur élevée, qui n'est en fait qu'une valeur de surface apparente, est en faveur d'une très grande quantité de très petits pores. En outre, quelques résultats publiés sur les possibilités de pompage de l'hydrogène par la glace à des températures largement supérieures à celles de la condensation de l'hydrogène, vont aussi dans ce sens [Yufarov et al (1967)]. Ce point très important pour la synthèse de l'hydrogène moléculaire dans le milieu interstellaire sera développé plus loin (cf. VII.1).

Un autre aspect très intéressant de ces condensats est leur possibilité d'évolution même à très basse température. Cette propriété est sans aucun doute à l'origine des phénomènes de désorption et d'occlusion des gaz mis en évidence par Ghormley (1967) et observés récemment par Bar-Nun et al (1985).

Les quelques résultats expérimentaux présentés ici sur ces phénomènes ne sont que préliminaires. Ils montrent néanmoins que la quantité de gaz occlu est liée à la capacité d'adsorption à la porosité du condensat initial. En outre, dans notre cas (recuit à 195 K), la cristallisation de la phase cubique a probablement expulsé une partie des gaz occlus dans une première phase d'évolution de la structure poreuse.

En fait, Ghormley (1967) a mis en évidence une désorption des gaz (O_2 , N_2 , Ar, CH_4) en trois étapes lors du réchauffement d'un échantillon de glace amorphe, condensé à 77 K soit en présence d'un gaz, soit sous vide, puis mis en présence d'un de ces gaz.

Les trois mécanismes successifs proposés pour ce phénomène sont : une diminution de la surface spécifique, une cristallisation de la phase cubique et une transition cubique-hexagonale (cf. III.3.3).

En considérant la structure poreuse de la glace amorphe mise en évidence dans ce chapitre, il est possible de proposer une explication du phénomène d'occlusion, et en particulier dans le cas d'un gaz adsorbé à la surface d'un condensat de glace (le cas de la condensation simultanée étant plus évident).

En effet, si au cours d'un réchauffement, l'évolution d'un condensat de glace devient importante à une température où l'adsorption des gaz reste forte, on pourra avoir occlusion d'une partie des gaz adsorbés dans les pores les plus étroits.

Le phénomène d'occlusion étant un problème de compétition entre l'évolution de la porosité des condensats et la désorption des gaz, il est clair qu'il dépendra étroitement de l'instabilité de la glace amorphe, c'est-à-dire de la vitesse d'évolution en fonction de la température. Actuellement, on ne connaît quasiment rien sur ce problème de stabilité et sur l'influence des conditions de condensation.

Dans le cas d'une condensation simultanée, l'occlusion de gaz dans une matrice de glace semble plus évidente bien que la désorption et l'évolution de ce type de condensat mixte est probablement plus complexe et doit dépendre en particulier du rapport initial glace/gaz.

En plus des mécanismes de désorption des gaz occlus avancés par Ghormley, la possibilité d'une formation de clathrates hydrates a été proposée par Bar-Nun et al (1985). Cette possibilité sera discutée plus loin à partir des résultats expérimentaux sur la formation des clathrates hydrates par réaction gaz-glace présentés au chapitre VI.

Cependant, on peut déjà dire que les conditions de formation présentées par les condensats de glace sont très favorables à ce type de réaction, car les micropores constituent des sites privilégiés pour la création des cages de cette structure clathrate. En outre, l'instabilité de ces condensats peut fournir l'énergie nécessaire au changement de structure du réseau H_2O .

En conclusion, on peut dire que la glace amorphe condensée à très basse température doit se trouver dans un état extrêmement divisé. Si l'on considère que des surfaces spécifiques de l'ordre de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ peuvent être atteintes, on calcule des rayons de particules de l'ordre de 50 \AA (si elle sont considérées sphériques), des largeurs moyennes encore plus faibles doivent être obtenues si l'on considère une structure en agrégat. Le modèle C.R.N. (réseau aléatoire continu, cf. III. 2.3.3) habituellement utilisé pour interpréter les résultats structuraux des glaces amorphes (RX, Neutron...) semble ne plus être applicable dans ce cas.

En outre, il est intéressant de noter que deux auteurs ont décelé la présence d'un certain nombre de liaisons soit libres, soit très fortement perturbées dans des condensats préparés à 15 K [Gilberg et al (1982), Ritzhaupt et al (1976)]. La très forte proportion d'atomes situés en surface rend cette situation très probable surtout à très basse température où cet état extrêmement instable peut être figé.

Enfin, il faut signaler qu'un certain nombre de solides moléculaires simples ont montré des propriétés similaires à celles de la glace à très basse température. On peut citer en particulier CH_4 , CO et CO_2 . Pour ce dernier, une étude plus poussée a même été faite. [Yuferov et Busol (1966, 1967, 1968, 1970)].

CHAPITRE V

LES CLATHRATES HYDRATES

Etude bibliographique

V.1 INTRODUCTION

Les clathrates hydrates sont des composés non-stoechiométriques dans lesquels des molécules de gaz sont maintenues par des forces de type Van der Waals à l'intérieur de cages formées par un réseau cristallin de molécules H_2O . Cette structure ouverte de type glace est métastable en l'absence de gaz et nécessite un taux de remplissage des cages minimal pour assurer sa stabilisation.

Depuis la découverte de l'hydrate de chlore par Davy (1811) et Faraday (1823) de très nombreuses molécules ont montré leur capacité à former des clathrates hydrates. La nature de ces composés physiques d'insertion a été révélée par Powell (1948) à l'aide de mesures de diffraction X et leur structure géométrique a été déterminée pour la première fois par Pauling et Marsh (1952).

Les travaux de Claussen (1951), von Stackelberg (1952) et Pauling (1952) ont permis de conclure que les clathrates hydrates cristallisent dans deux structures cubiques différentes (I et II) suivant les molécules utilisées.

Le traitement de la formation de ces corps à l'aide de la mécanique statistique a permis à Van der Waals et Platteeuw (1958, 1959) et à Barrer et Stuart (1957) d'en développer une théorie thermodynamique. Plusieurs améliorations ont été apportées à cette théorie grâce à l'étude de la dynamique des molécules à l'intérieur de leurs cages et de leurs interactions avec la structure du clathrate [Davidson et al (1971)].

D'autre côté, l'aspect cinétique de la formation des clathrates n'a reçu que peu d'attention depuis la première étude de Barrer et Ruzicka (1962). Ce point sera particulièrement développé dans ce chapitre tandis que les autres aspects des clathrates hydrates seront résumés plus brièvement.

Une revue des différents clathrates naturels découverts ou dont l'existence est supposée sera faite en guise de conclusion à ce chapitre.

V.2 STRUCTURE ET COMPOSITION DES CLATHRATES HYDRATES

Les deux formes cristallines des clathrates hydrates ont une structure cubique avec un paramètre de réseau d'environ 12 Å et 17 Å pour les structures I et II respectivement.

La structure I est décrite par le groupe d'espace $Pm\bar{3}n$ et contient 46 molécules d'eau par réseau unité. 8 cages, dont 6 grandes et 2 petites, sont disponibles pour les molécules de gaz [Figure 5.1].

Les petites cages sont des dodécaèdres pentagonaux réguliers construits avec 20 molécules d'eau. Leur diamètre moyen est d'environ 5,1 Å. Les grandes cages sont formées de deux hexagones opposés et de 12 pentagones, leur diamètre moyen est d'environ 5,8 Å.

La composition maximale théorique, obtenue lorsque toutes les cages sont occupées par une seule molécule M, est $M.5,75 H_2O$.

La structure II appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}n$ et son réseau unité est construit avec 136 molécules d'eau. Elle contient 24 cages réparties en 16 petites et 8 grandes [Figure 5.2]. Les petites cages ont la même géométrie que dans la structure I, mais sont légèrement déformées, ce qui conduit à un diamètre moyen de 5 Å. Les grandes cages sont des hexadécaèdres construits avec 4 hexagones et 12 pentagones. Le diamètre moyen de ces cages est de 6,7 Å.

Il faut noter que les tailles de ces différentes cages sont pratiquement indépendantes de la taille des molécules qui s'y trouvent piégées (Davidson 1984).

Jusqu'à très récemment, il était généralement admis que la structure I se formait avec les molécules ayant un diamètre de Van der Waals inférieur à 5,8 Å, tandis que la structure II se formait avec des molécules de taille allant jusqu'à environ 6,6 Å. Cependant, Davidson et al (1984) ont trouvé deux importantes exceptions à cette règle : L'argon et le Krypton. En effet, malgré leur très petite taille (3,83 et 4,04 Å respectivement) ces deux molécules forment préférentiellement une structure de type II ; ce comportement est interprété par une affinité identique de ces molécules pour ces deux structures alors que la structure II vide est plus stable que la structure I vide à cause d'une différence de potentiel chimique par rapport à la glace plus faible d'environ 50 %.

Par contre, des molécules plus grosses comme Xe, CO_2 ou CH_4 forment une structure de type I [Von Stackelberg et Muller (1954), Davidson et al (1984)]. Dernièrement, une structure de type II a été trouvée pour l'oxygène et pour l'azote [Davidson et al (1987)].

La formule maximale de ces deux types de clathrates dépend essentiellement de la possibilité qu'ont les molécules à pénétrer dans les petites cages. Lorsque toutes les cages sont remplies, la composition maximale est $M.5,75 H_2O$ pour la structure I et $M.5,66 H_2O$ pour la structure II.

Si la molécule M est trop grosse pour occuper les petites cages, les formules limites deviennent respectivement $M.7,66 H_2O$ et $M.17 H_2O$. Cependant, le caractère non-stoechiométrique de ces composés autorise un rapport H_2O/M plus important.

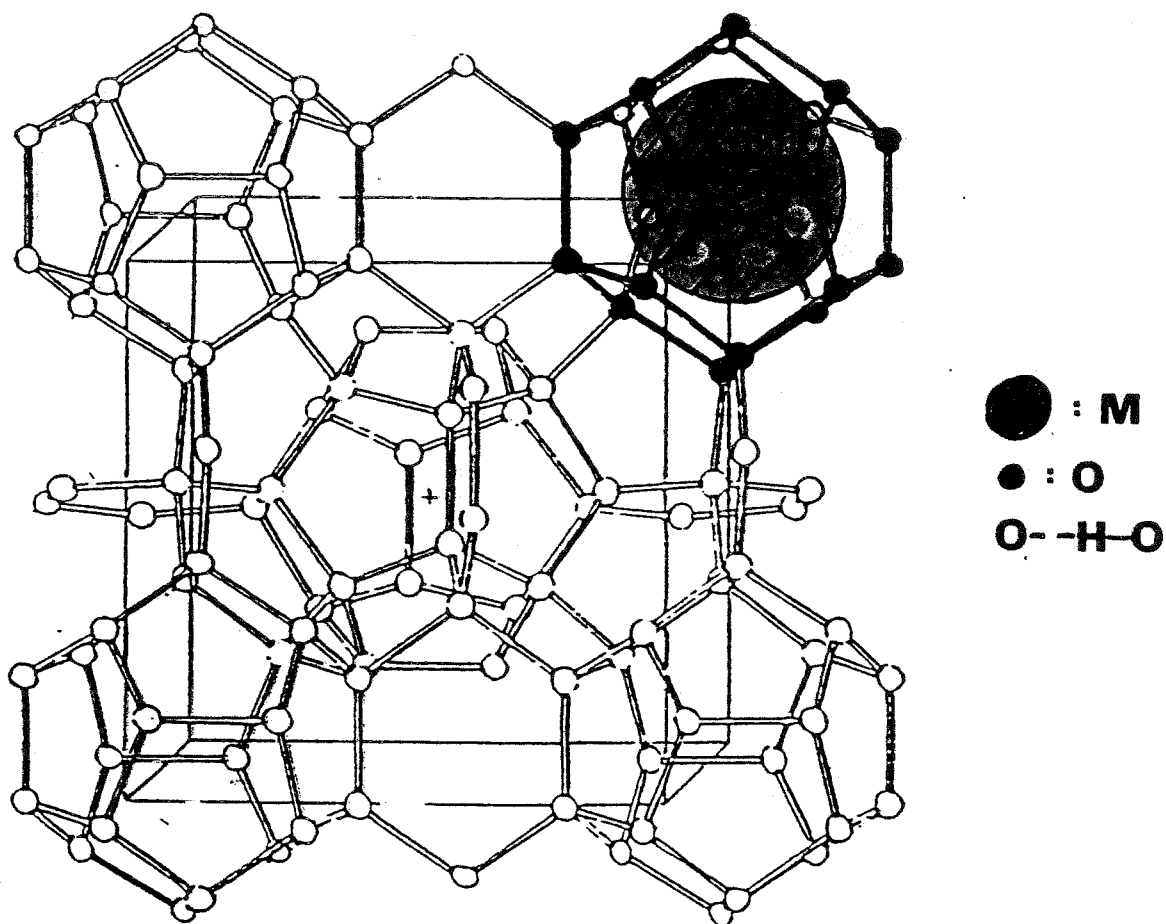


FIGURE 5.1 : CLATHRATE HYDRATE DE STRUCTURE I

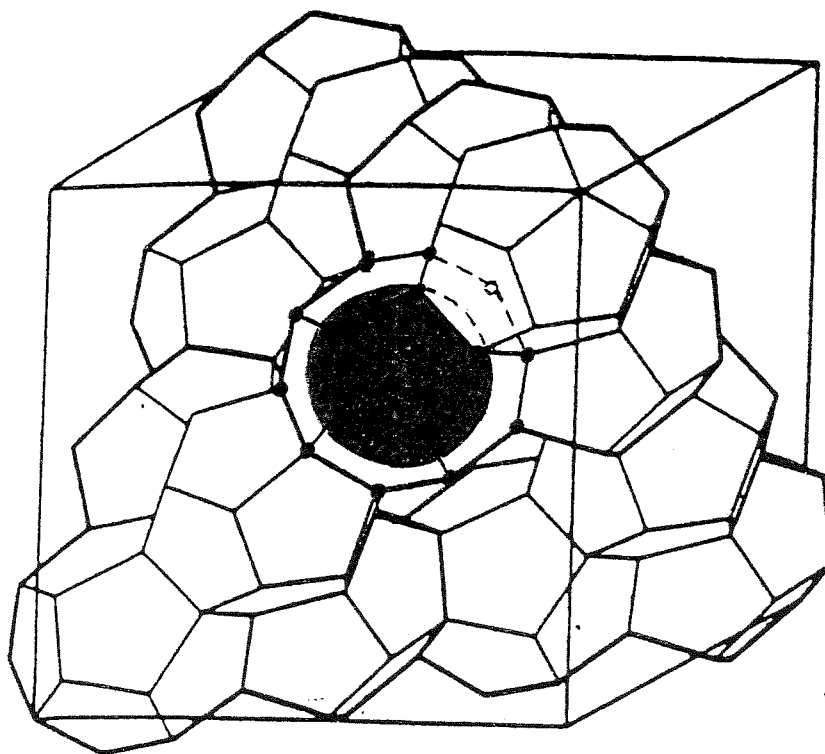


FIGURE 5.2 : CLATHRATE HYDRATE DE STRUCTURE II

Ce rapport ainsi que la pression de dissociation sont les deux paramètres des clathrates purs (un seul type de molécule). La pression de dissociation correspond à la pression minimale de gaz nécessaire à la stabilisation du clathrate ; le taux d'occupation est alors aussi à sa valeur minimale et croît généralement avec la pression, à température constante.

Des mesures précises de composition ont été faites par Cady (1983) avec une dizaine de molécules différentes. Pour des tailles de molécule croissantes, la tendance à l'occupation des petites cages diminue rapidement.

Dans les clathrates mixtes (où plusieurs types de molécules coexistent) la composition dépend de plusieurs paramètres supplémentaires comme leurs tailles respectives et la composition de la phase gazeuse [Jhaveri et Robinson (1965), Parrish and Prausnitz (1972)].

L'ajout de très faibles quantités de gaz de petite taille (H_2 , Ne, Ar, O_2 , CH_4 , etc...) produit fréquemment une importante stabilisation d'un clathrate pur. Ce changement des conditions d'équilibre est dû soit à une occupation des petites cages inaccessibles à la molécule principale, soit peut-être à une double occupation des grandes cages [Barrer et Ruzika (1962), Lunine et Stevenson (1985)].

Le développement de la théorie de Van der Waals et Platteeuw (1959), est centrée actuellement sur la prédiction de l'ensemble de ces propriétés thermodynamiques.

V.3 THEORIES ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

On expose simplement ici les bases physiques du modèle statistique des clathrates hydrates ainsi que les propriétés qui en découlent.

Ce modèle correspond à une généralisation à trois dimensions d'une adsorption localisée idéale où les sites d'adsorption sont les cages. Les hypothèses de bases sont :

- 1 - l'énergie du réseau H_2O est indépendante de la présence de molécules de gaz ;
- 2 - les molécules de gaz sont confinées dans les cages à raison d'une seule molécule par cage et leurs degrés de liberté de rotation restent libres ;
- 3 - les interactions mutuelles entre molécules de cages voisines sont négligées ;
- 4 - la théorie statistique classique est applicable.

En exprimant les probabilités y_{Ki} de trouver une molécule K dans une cage de type i et en imposant l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les différentes phases en équilibre, on tire :

$$\frac{\mu^I_{H_2O} - \mu^B_{H_2O}}{kT} = \sum_1 \ln(1 - \sum_K y_{K1}) + \sum_2 \ln(1 - \sum_K y_{K2}) \quad [5.1]$$

et

$$y_{Ki}(T,P) = \frac{C_{Ki}(T,P) f_K(T,P)}{1 + \sum_K C_{Ki}(T,P) f_K(T,P)} \quad [5.2]$$

où

$\mu^B_{H_2O}$: potentiel chimique de la structure clathrate vide

$\mu^I_{H_2O}$: potentiel chimique de la glace (ou de l'eau à $T > 273$ K)

y_{Ki} : fraction de cages i occupées par les molécules de l'espèce K

\sum_1 et \sum_2 : nombre de petites et grandes cages par molécules d'eau

et f_K : fugacité de la molécule K

Les termes C_{Ki} , appelés constantes de Langmuir par analogie entre l'équation [5.2] et l'équation de Langmuir, dépendent des interactions entre la molécule et sa cage. La valeur de la différence de potentiel chimique entre une structure clathrate vide et la glace a été estimée à 1300 J/mole pour la structure I (Parrish et Prausnitz (1972), Holder et al (1980)) et à 880 J/mole pour la structure II [Sortland et Robinson (1964)].

Plusieurs auteurs ont calculé des expressions des potentiels d'interaction, supposés de symétrie sphérique, pour différents types de molécules et en ont déduit les compositions et les conditions de formation de divers clathrates simples ou mixtes [Mc Koy et Sinanoglu (1963), Parrish et Prausnitz (1972)].

D'un autre côté, Lunine et Stevenson (1985) ont déduit le type de structure formée par quelques gaz simples en comparant les données expérimentales de pression de dissociation avec celles données par le modèle. En outre, le calage des paramètres des potentiels d'interactions sur ces données expérimentales permet leur extrapolation à plus basse température ainsi que le calcul des pressions de dissociation pour les gaz ayant des propriétés moléculaires similaires.

Actuellement, les données expérimentales sur les pressions de dissociation des clathrates sont très fragmentaires en-dessous de 273 K et quasiment inexistantes aux températures inférieures à 150 K. En outre, pour certaines molécules comme Ne et CO aucune donnée n'existe.

L'ensemble des données publiées pour Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, CH₄, (CO) et CO₂ sont regroupées dans le tableau 5.1, et tracées figure 5.3. Les quelques mesures de composés binaires de ces gaz sont aussi jointes à ce tableau.

Les courbes d'équilibre de tous ces clathrates hydrates sont situées en-dessous des courbes d'équilibre gaz-solide ou gaz-liquide des molécules correspondantes. Ceci démontre la stabilité de ces corps sous des conditions bien moins sévères que pour les phases condensées de ces éléments volatils.

Un exemple de diagramme de phase est tracé pour CH₄ [figure 5.4].

Une seule exception semble exister, celle du CO₂ aux températures inférieures à 121 K [Figure 5.5].

En effet, une extrapolation aux basses températures des données existantes montre une intersection des courbes de tension de vapeur du CO₂ solide et du clathrate hydrate de CO₂ à cette température

($P \sim 5 \cdot 10^{-5}$ bar) [Miller et Smythe (1970)]. Il est donc probable que la structure clathrate soit moins stable que les deux éléments à l'état condensé : CO₂ solide + glace. Récemment, Davidson et al (1984) ont mesuré une décomposition partielle d'un clathrate de CO₂ maintenu à 105 K durant 80 jours, ce qui tendrait à confirmer l'hypothèse de Miller.

Molécule	Structure	Gamme de température K	Gamme de pression (bar)	Références
Ar	II	274,5 - 304 273 263 - 291 90 - 148	106 - 3830 96,7 68 - 670 $1,4 \cdot 10^{-3}$ - 0,97	Marshall et al (1964) Platteeuw et Van der Waals (1958) Saito et Kobayashi (1965) Barrer et Edge (1967)
Kr	II	273 - 285 273 - 283 159 - 203	14,5 - 45 14,7 - 37 $6,3 \cdot 10^{-2}$ - 1,11	De Forcrand (1923) Holder et al (1980) Barrer et Edge (1967)
Xe	I	274,5 - 296,5 211 - 268	1,5 - 17,2 $6,5 \cdot 10^{-2}$ - 1,21	De Forcrand (1925) Barrer et Edge (1967)
N ₂	II	277,5 - 302,5 273 - 281 268,7 - 291 238	250 - 3290 155 - 340 128 - 946 62	Marshall et al (1964) Jhaveri et al (1965) Van cleef et Diepen (1960-65) Miller (1969)
O ₂	II	267,7 - 291	98 - 938	Van cleef et Diepen (1965)
CH ₄	I	290 - 320 273 - 295 273 - 294 262 - 284 173 - 207 149 - 191 82 - 111	159 - 3970 26 - 280 26 - 270 17 - 82 0,25 - 2,0 0,05 - 0,90 $2,1 \cdot 10^{-7}$ - $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$	Marshall et al (1964) Snell et al (1961) Jhaveri et al (1965) Deaton et Frost (1946) Miller (1961) Falabella et al (1974) Deisemme et al (1970b)
CO ₂	I	283 - 292,5 273 - 283 257 - 285 239 - 283 189 - 202 175 - 232 151 - 193	45 - 1862 12,3 - 45 6 - 240 3,1 - 45 0,17 - 0,40 $6 \cdot 10^{-2}$ - 2,1 $5,3 \cdot 10^{-3}$ - 0,22	Takenouchi et al (1965) Villard (1897) Larson (1955) Hereibers (1936) Adamson (1971) Miller (1961) Miller (1970)

CO	?	273	128	Davidson et al (1987)
CH ₄ +N ₂		273 - 295	18 - 360	Jhaveri et Robinson (1965)
CH ₄ +Kr		273 - 283	18 - 40	Holder et al (1980)
CH ₄ +Ar		276 - 299	56 - 1135	Saito et Kobayashi (1965)
		273 - 283	32 - 96	Holder et al (1980)
CH ₄ +CO ₂		274 - 284	27 - 69	Unruch et Katz (1949)
Ar+N ₂		275 - 290	143 - 610	Saito et Kobayashi(1965)

Tableau 5.1 - Données actuelles sur les pressions de dissociation (molécules simples)

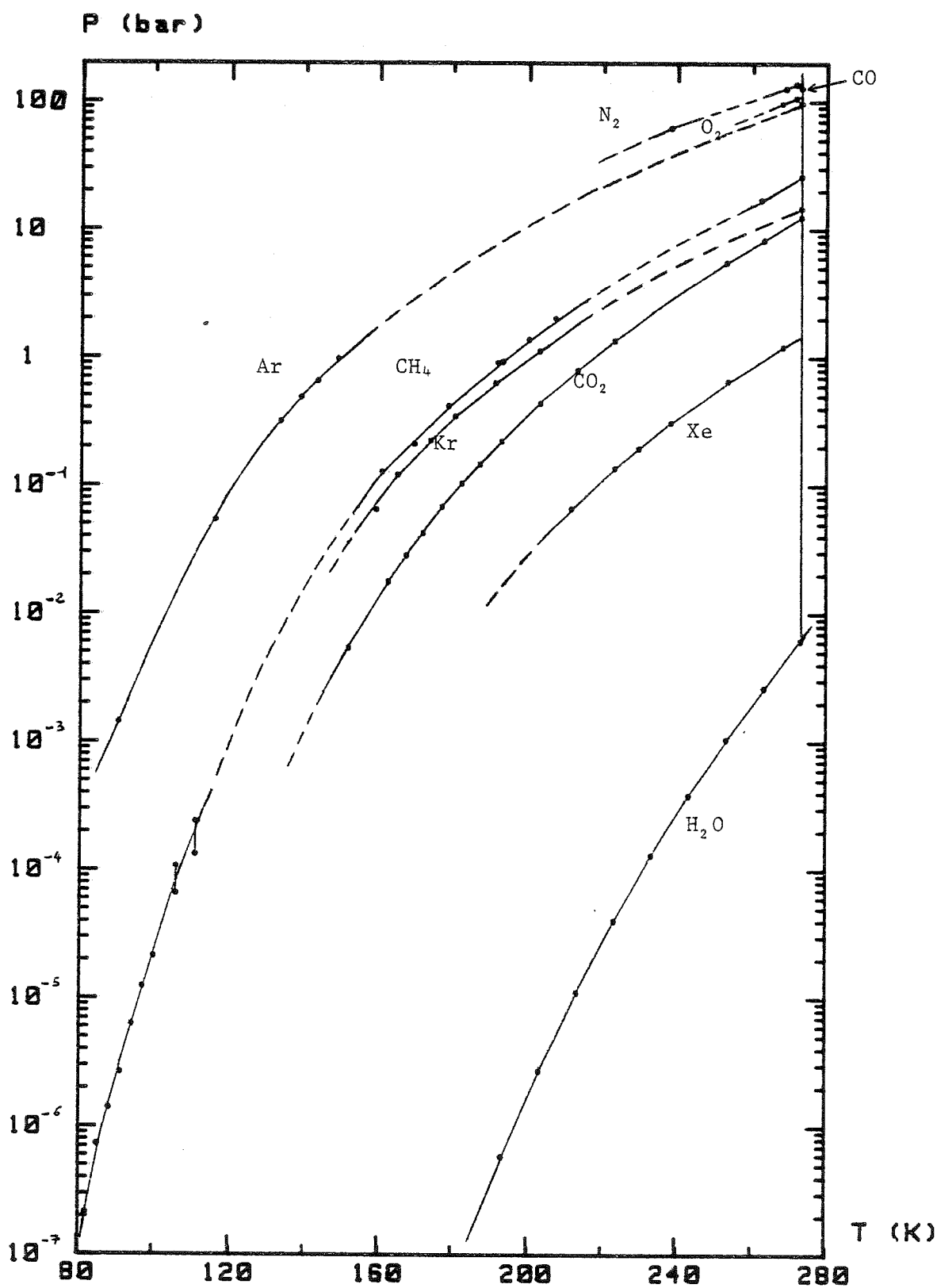


FIGURE 5.3
PRESSIONS DE DISSOCIATION DE QUELQUES CLATHRATES
(Molécules simples)

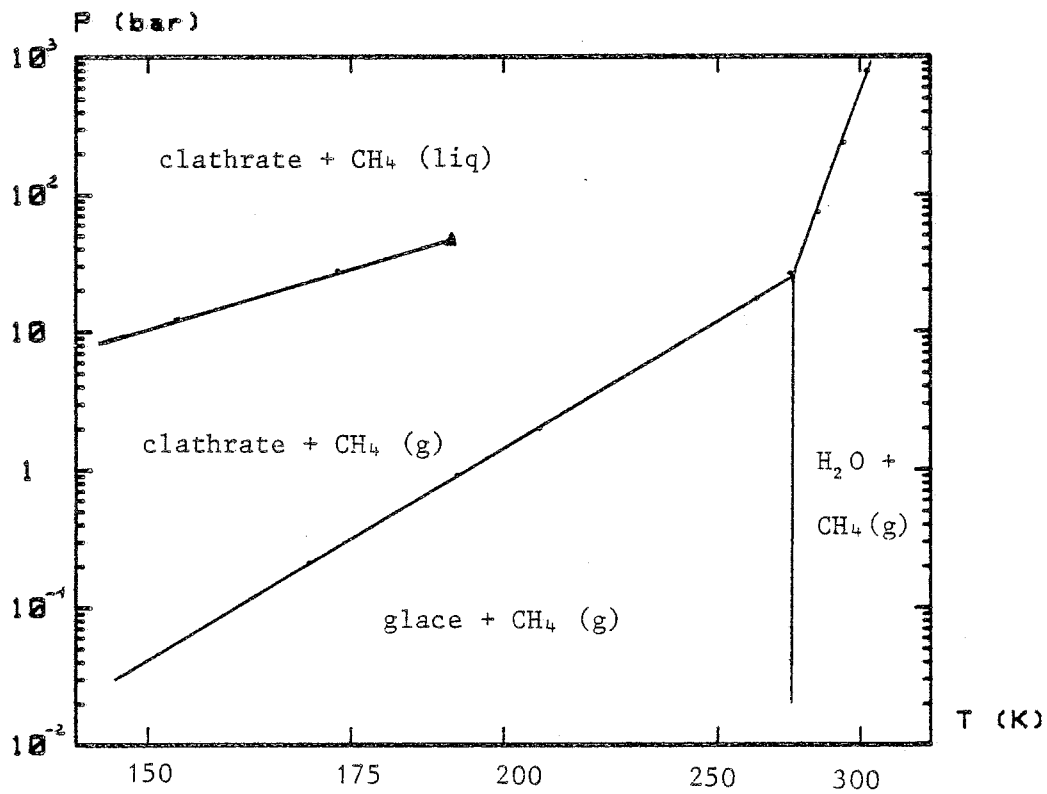


FIGURE 5.4
DIAGRAMME DE PHASE DU CLATHRATE DE METHANE

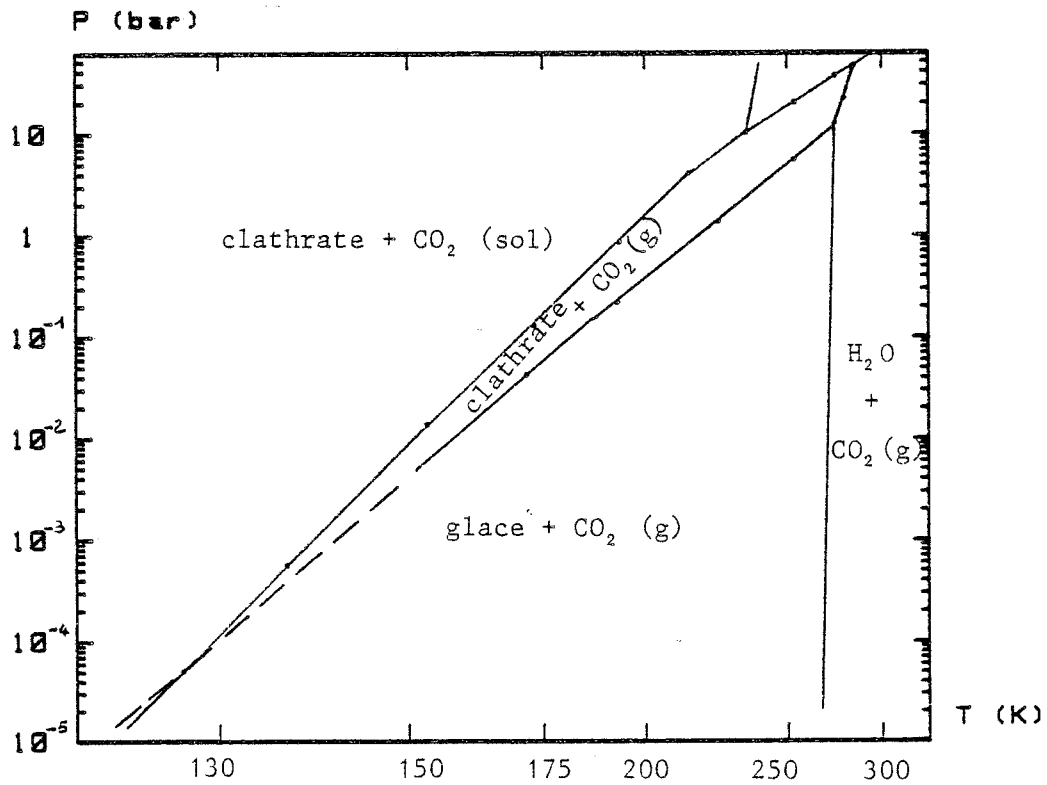


FIGURE 5.5
DIAGRAMME DE PHASE DU CLATHRATE DE CO_2

V.4 FORMATION DES CLATHRATES HYDRATES

Actuellement, il semblerait que les clathrates hydrates puissent se former de quatre manières différentes, chacune d'elles faisant appel à un type de réaction différent.

Sans présumer des mécanismes de formation, on peut proposer de classer ces quatre types de réactions en :

- réaction gaz - eau liquide ;
- réaction gaz - glace ;
- cristallisation d'un mélange gaz solidifié - glace ;
- formation par condensation simultanée de gaz et de vapeur d'eau.

La réaction gaz-liquide est le mode de préparation "universel" employé dans la quasi-totalité des expériences sur les clathrates hydrates. Ces corps peuvent se former lorsqu'une pression de gaz supérieure à la pression de dissociation du clathrate est appliquée au-dessus de l'eau. La cristallisation a lieu à la limite entre les deux phases et peut être accélérée en faisant circuler le gaz à travers le liquide. On ne s'intéressera pas à cette méthode ici.

D'un autre côté, la formation par interaction directe gaz-solide a fait l'objet de très peu d'études. Seuls les travaux de Barrer et Ruzika (1962), Barrer et Edge (1967), Miller et Smythe (1970), Adamson et al (1971) et plus récemment de Ocampo (1980) et Ocampo et Klinger (1983) ont abordé ce sujet.

Dans une première étude, Barrer et Ruzika ont montré qu'une formation de clathrates hydrates de krypton ou de xenon a lieu à 195 K lorsque ces gaz sont mis en contact avec de la glace sous une pression de 250 mb. Une légère formation a aussi été observée avec de l'argon, sous une pression identique mais à 90 K.

La forte augmentation des vitesses de disparition des gaz observée lorsque la glace est broyée au cours de la réaction a été interprétée par la fracturation d'une couche protectrice de clathrate située en surface.

Des cinétiques de formation des clathrates d'argon, krypton et xenon ont été mesurées avec cette méthode de broyage par Barrer et Edge (1967). Pour l'argon (à 90 K) et le xenon (à 203 K), la réaction est rapide au début puis décroît jusqu'à ce qu'une saturation soit atteinte. Par contre, la formation de clathrate de krypton à 190 K est précédée par une phase d'incubation d'une heure environ sans qu'aucune interprétation n'ait pu être donnée à cette différence de comportement.

De plus, les vitesses de réaction et les temps de saturation enregistrés varient d'un facteur 10 et 100 respectivement pour différents échantillons de glace sous les mêmes conditions de pression et de température. La nature des cristaux de glace est suspectée être à l'origine de ces différences.

Miller et Smythe (1970) ont aussi trouvé que les vitesses de formation sont fortement dépendantes de l'état de subdivision de la glace. Des cinétiques du premier ordre avec une énergie d'activation de 0,25eV ont été déduites de mesures de formation et de décomposition de clathrates de CO₂.

Lors de mesures d'adsorption du CO₂ sur de la glace à 195 K Adamson et Jones (1971) ont observé une disparition massive de gaz, lorsque la pression dépasse 500 mb, alors que la pression de dissociation est d'environ 250 mb. Cette pression minimale de formation des clathrates a été appelée pression de nucléation. Une pression de nucléation plus faible a été trouvée lors d'une réabsorption sur un "clathrate" préalablement décomposé par pompage. Cette différence a été attribuée à un effet de mémoire dû à quelques cages non décomposées. Des mesures de vitesse de désorption ont aussi été faites. Les résultats ont pu être mis sous la forme :

$$d(P_c - P) / dt = -k_{app}(P_c - P) \quad [5.3]$$

où P_c est la pression de dissociation et où k_{app} est une constante trouvée indépendante de la quantité de CO₂ absorbée.

Une constante de réaction de $7,2 \cdot 10^{-8}$ cm/s par bar de pression au-dessus de la pression de dissociation a été calculée à 195 K. D'autre autre côté, des valeurs de 410^{-9} cm/s à 258 K et 210^{-7} cm/s à 269 K ont été mesurées par Ocampo (1980) à partir de mesures effectuées sur des monocristaux de surface connue.

Il faut aussi noter la valeur de 10^{-18} cm²/s à 200 K calculée pour la constante de diffusion du gaz par Lunine et Stevenson (1985) à partir des résultats de Barrer et al (1962, 1967).

Comparée à ces quelques mesures sur la formation des clathrates hydrates en réaction gaz-solide, l'étude de leur formation par condensation simultanée n'a reçu pratiquement aucune attention. Seuls Delsemme et Wenger (1970) et Bertie et Devlin (1983, 1987) reportent leur formation directe par cette méthode. Ces derniers auteurs ont aussi mis en évidence la formation d'un clathrate hydrate d'oxirane par recuit d'un dépôt amorphe de glace et du "gaz" solidifié. La température de cristallisation a été trouvée autour de 125 K pour ce clathrate.

La formation de clathrates hydrates de CH₄, CO et Ar a aussi été proposée par Hermann (1984) pour expliquer ses résultats sur l'occlusion de ces gaz lors du réchauffement de condensats mixtes H₂O + Gaz déposé autour de 30 K. Malheureusement, aucune vérification directe de leur présence n'a pu être faite.

Y.5 PROPRIETES PHYSIQUES

Depuis quelques années l'étude des propriétés physiques des clathrates hydrates s'est développée car celles-ci peuvent offrir un moyen de tester indirectement leur présence [Pearson et al (1983)].

Comme on pouvait s'y attendre, un certain nombre de propriétés des clathrates hydrates ne sont guère différentes de celles de la glace. Ceci est dû aux similarités de leurs structures. Parmi celles-ci on peut citer la propagation des ondes [Whalley (1980), Whiffen et al (1982)] et la résistivité électrique. Par contre, leurs propriétés thermiques ont des comportements nettement différents.

La conductibilité thermique de quelques clathrates a été mesurée par plusieurs auteurs. Une valeur de $0,50 \pm 0,02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est toujours mesurées vers 260 K pour les deux types de structures. A cette valeur très faible (moins de 25 % de la valeur pour la glace Ih à 260 K) s'ajoute une dépendance inverse avec la température, mais de très faible amplitude. [Ross et al (1981, 1982), Cook et al (1981, 1983), Stoll et Bryan (1979)]. Dharma-Wardana (1983) explique ces comportements par la présence d'un nombre important de molécules dans le réseau unité.

Actuellement, seules trois mesures de capacité calorifique ont été publiées [Leaist et al (1982), Ross et Anderson (1982), White et Mc Lean (1985)].

La dilatation thermique des clathrates a été trouvée beaucoup plus importante que pour la glace. Par contre, les différences entre les deux types de structures sont très faibles [Tse et Dahn (1987)]. Les masses volumiques d'un certain nombre de clathrates ont été mesurées par divers auteurs [(Von Stakelberg (1951, 1954), Van Cleef et Diepen (1965)]. Les valeurs se situent entre 0,85 et 1,25 g/cm^3 dépendant principalement de la structure formée, des taux de remplissage des différentes cages et du type de molécules. La masse volumique d'un clathrate vide vaut environ 0,80 g/cm^3 pour la structure I et 0,83 g/cm^3 pour la structure II.

Des mesures de spectres infrarouge ont été faites pour quelques clathrates par Bertie et al (1978a,b, 1982) pour l'étude des interactions entre les molécules de gaz et la structure H_2O . Les principales caractéristiques observées sont dues aux vibrations de translation des molécules d'eau et aux rotations des molécules dans leurs cages.

Une comparaison des spectres de réflexion de la glace et des clathrates de CO_2 et de CH_4 a montré que leur grande similarité rendait très difficile leur identification par cette méthode [Smythe (1975)].

V.6 LES CLATHRATES HYDRATES NATURELS

Depuis une quinzaine d'années, plusieurs clathrates naturels ont été découverts sur terre.

Tout d'abord, la présence de clathrates hydrates d'air (N_2 , O_2) dans les calottes polaires (Antarctique, Groënland), a été proposée par Miller (1969) et détectée pour la première fois par Shoji et Langway (1982, 1983) en-dessous de 1100 m à Dye 3 (Groënland). Depuis, deux autres forages ont révélé des clathrates d'air : à Camp Century (Groënland) en-dessous de 1100 m et à Byrd (Antarctique) en-dessous de 730 m. Cette formation de clathrate est due à la très forte pression hydrostatique agissant sur les bulles d'air incluses dans la glace.

Il faut noter que leur formation a lieu pour des pressions à peine supérieures aux valeurs de pressions de dissociation des clathrates d'air calculés par Miller (1969).

Des clathrates hydrates de gaz naturels ont aussi été découverts en grandes quantités dans le pergélisol de Sibérie, du Canada et de l'Alaska ainsi que dans les sédiments marins [Stoll et Bryan (1979), Pearson et al (1983)].

D'un autre côté, notre système solaire en recèle vraisemblablement, étant donné la diversité des conditions qui y existent. Cependant, aucune preuve directe de leur existence n'a pu être apportée à ce jour.

Depuis la proposition de leur existence dans les comètes faite par Delsemme et Swings (1952), un certain nombre d'hypothèses sur leur présence dans les différents corps du système solaire ont été avancées.

Un premier papier, analysant leurs différentes possibilités d'existence sur les planètes, dans les anneaux de saturne, dans les calottes polaires de mars, dans les comètes ainsi que dans les grains interstellaires, a été fait par Miller (1961). Une mise à jour de ces sujets a été publiée ultérieurement [Miller (1973)] et une discussion plus détaillée du problème du CO_2 sur mars a été faite par Miller et Smythe (1970).

L'hypothèse d'un dégazage des comètes contrôlé par l'évaporation de clathrates hydrates [Delsemme et Swings (1952)] a fait l'objet d'une étude expérimentale par Delsemme et Wenger (1970) et Delsemme et Miller (1970). Récemment, ce point a été rediscuté par Klinger et al (1985). Actuellement, aucun argument ne permet de trancher sur leur existence.

Les satellites des planètes externes possèdent probablement les conditions les plus favorables pour l'existence de clathrates de méthane et d'azote. L'hypothèse de clathrates de CH_4 sur Titan a été avancée par Lewis (1971) pour prédire le rapport méthane/azote dans l'atmosphère de ce satellite géant. D'autres auteurs ont repris cette idée [Hunten (1978)] et l'ont étendue à l'azote et aux clathrates mixtes de $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ [Owen (1982), Lunine et Stevenson (1982, 1985)].

Pour tester les possibilités de détection des clathrates sur les satellites glacés, Smythe (1975) a produit une série de spectres de clathrates de méthane et de CO_2 . Cependant, ses résultats montrent la difficulté de discerner ces corps des différentes formes de glace.

CHAPITRE VI

FORMATION ET DECOMPOSITION DES CLATHRATES HYDRATES DE CO₂ A BASSE TEMPERATURE

Résultats expérimentaux

INTRODUCTION

Dans ce chapitre on entreprend une étude de la formation et de la décomposition des clathrates hydrates par interaction gaz-glace à basse température.

Dans une première partie on présente les principales caractéristiques de ce type de changement de phase induit par un gaz et on dégage les paramètres pouvant intervenir dans ce phénomène.

Dans les deux parties suivantes on examine plus en détail l'influence de ces paramètres sur chacune des étapes de la formation et de la décomposition des clathrates hydrates de CO_2 .

A partir de ces résultats, les différents mécanismes permettant d'expliquer ce phénomène sont analysés et certaines de leurs caractéristiques sont calculées.

Quelques résultats sur la stabilité des clathrates sont aussi présentés.

En conclusion, une synthèse des différents résultats présentés dans ce chapitre est faite en relation avec les propriétés de la surface de la glace exposées au chapitre IV.

VI.1 La formation des clathrates hydrates par interaction gaz-glace

1.1. Généralités

La possibilité de formation des clathrates hydrates par réaction directe gaz-glace est un des aspects étonnants de l'interaction des gaz avec la surface de la glace. En effet, ce réarrangement complet de la structure de la glace, apparemment induite par un gaz, est à mettre en opposition avec une interaction d'adsorption considérée comme faible.

La découverte de ce mode de formation ainsi que les premières mesures dynamiques sont dues à Barrer et al (1962, 1967).

A la suite de cette première étude et des récents résultats obtenus au laboratoire [Ocampo (1980) et Ocampo et Klinger (1983)] on a entrepris une analyse des différents paramètres pouvant intervenir dans le phénomène. Le but de cette étude est de dégager les mécanismes à la base de ce type de réaction physique et d'en déterminer les caractéristiques.

Un autre aspect dynamique des clathrates hydrates abordé dans ce chapitre est leur décomposition sous vide ou sous une pression inférieure à leur pression de dissociation. Les différents mécanismes de ce dégazage d'un type particulier ainsi que les conditions dans lesquelles il intervient seront analysées dans une seconde partie (§. VI.2).

2.1. Mise en évidence des différents phénomènes

Les méthodes d'enregistrement des cinétiques de formation (ou de décomposition) ainsi que les calculs des quantités absorbées et des vitesses d'absorption ont été exposés au chapitre II.2.5.

Pour chaque expérience on enregistre en continu la variation de pression du gaz à volume constant en fonction du temps. Les courbes des quantités absorbées n_A , des vitesses dP/dt et dn_A/dt en fonction du temps, sont toutes calculées à partir de cette cinétique $P = f(t)$.

Lorsque l'on met en contact de la glace à une température T_c et du CO_2 sous une pression P_i supérieure à la pression de dissociation des clathrates $P_c(T_c)$, on observe une disparition importante du CO_2 présent en phase gazeuse. Cette absorption de gaz par la glace s'arrête dès que la pression a atteint une valeur correspondant à P_c . Les mesures faites à différentes températures (195 K à 215 K) confirment l'identité entre ces pressions d'équilibre et les pressions de dissociation du clathrate hydrate de CO_2 .

Malgré l'absence de confirmation cristallographique, on peut affirmer sur la base de cet argument thermodynamique que le solide formé est bien un clathrate hydrate de CO_2 .

Lorsqu'une pression P_i supérieure à P_c est appliquée sur un échantillon de glace on observe généralement une cinétique débutant par un plateau à pression constante (P_i) pendant un temps pouvant varier de moins d'une minute à plus de 20 heures suivant les expériences. Cette période, durant laquelle aucune variation de pression n'est décelable, est toujours suivie d'une augmentation progressive de la vitesse de disparition du gaz.

Une fois la vitesse maximale atteinte, celle-ci commence à décroître progressivement au fur et à mesure que la pression approche la pression de dissociation du clathrate. Cette pression n'est atteinte qu'asymptotiquement après plus de 30 heures [Figure 6.1].

Les deux premières étapes sont à rapprocher des périodes d'incubation et de nucléation précédant la plupart des réactions chimiques entre un gaz et un solide. La durée de la période d'incubation sera appelée temps d'incubation et noté t_{inc} . La dernière partie de la cinétique correspond à une étape de croissance à laquelle se superpose un effet lié à la pression d'équilibre P_c .

L'importance relative de ces trois phénomènes est extrêmement variable d'une expérience à l'autre. Dans certains cas, la période d'incubation est quasiment inexistante et la phase de nucléation très réduite alors que dans d'autres cas le temps d'incubation dépasse 20 heures.

En outre, lorsqu'on applique à nouveau une pression supérieure à P_c sur un échantillon partiellement transformé en clathrate, on observe une cinétique avec une vitesse initiale élevée. Cette vitesse suit ensuite le même type de décroissance que pour les cinétiques en S. Les deux premières étapes ont ici complètement disparu [Figure 6.1].

La pression joue probablement un rôle très important dans ces différentes étapes de la formation des clathrates de CO_2 , cependant plusieurs expériences effectuées dans des conditions de pression et de température semblables donnent des résultats extrêmement variables. C'est le cas, en particulier, pour les temps d'incubation qui peuvent varier d'un facteur 100 entre deux échantillons.

Il semble donc évident qu'il existe au moins un autre paramètre ayant une influence prépondérante sur la formation des clathrates hydrates par réaction gaz-glace.

Dans toute réaction faisant intervenir un solide et un gaz, l'interface joue un rôle très important. Trois facteurs liés à la surface interviennent en général dans ces types de phénomènes : l'interaction entre le gaz et la surface, la structure atomique et microscopique de la surface ainsi que sa stabilité.

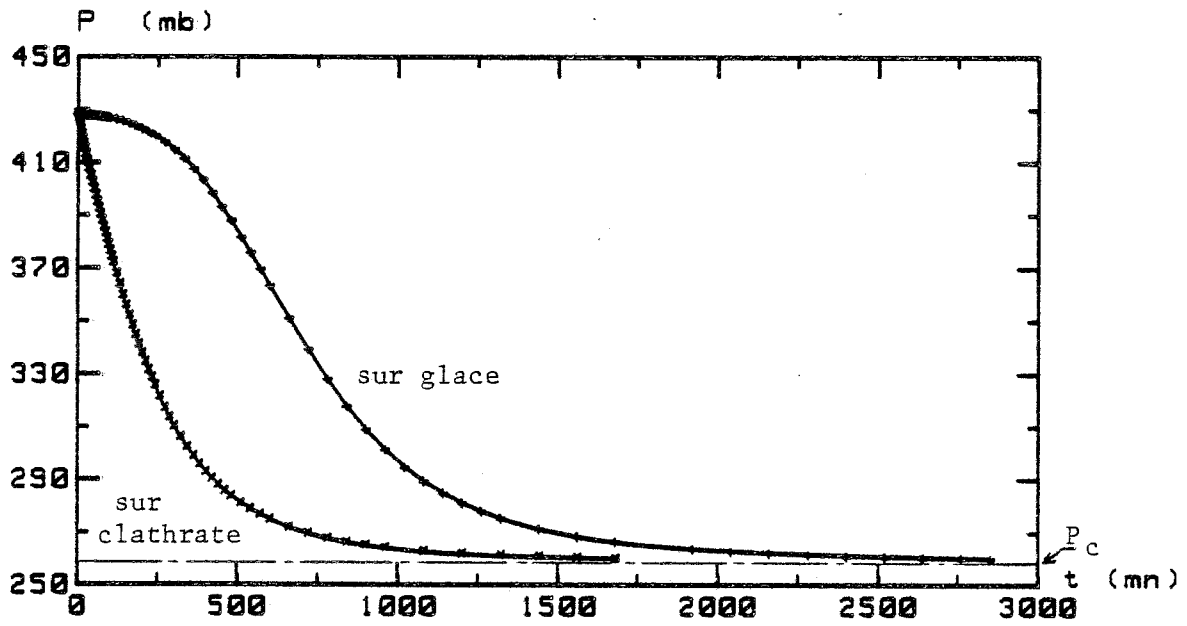


FIGURE 6.1: FORMATION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
Sur glace Ih broyée - ajouts successifs (Ech.2)

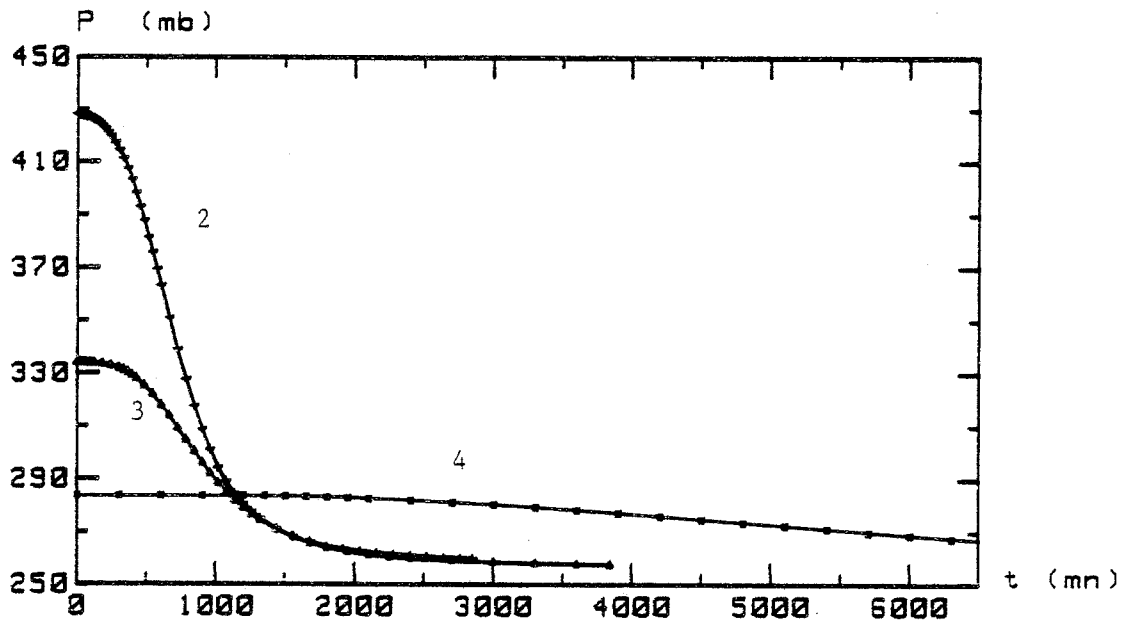


FIGURE 6.2: FORMATION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
Pour différentes pressions initiales

Ces différents aspects de la surface de la glace ont fait l'objet du chapitre IV. On a vu que la structure de la surface peut être caractérisée par la surface spécifique S_w et que son instabilité est mesurée par la la vitesse d'évolution dS_w/dt (cf. §. IV.2.2.3.).

Dans l'étude qui suit, leurs influences sur les différentes étapes de la formation des clathrates hydrates seront envisagées en même temps que les effets dûs à la pression et à la température.

1.3. Caractéristiques des échantillons de glace

Les expériences de formation de clathrates de CO_2 ont été faites sur 11 échantillons différents dont 9 sont des poudres de glace broyée à 77 K (Cf. §. IV.2). Un des deux autres échantillons a été condensé à 77 K puis recuit à 195 K (cf. §. IV.3.3.2), le dernier étant une poudre de glace hexagonale condensée sous vide à 190 K (cf. §. IV. 2.1.3.3).

Les caractéristiques de ces échantillons au moment de leur première mise en contact avec du CO_2 sont réunies dans le tableau 6.1.

Dans ce tableau, T_c est la température du gaz et de l'échantillon lors de cette première formation de clathrates. T_R et t_R sont la température et la durée de recuit des poudres de glace. Pour les deux premiers échantillons ces valeurs sont assez mal définies car ils ont été maintenus sous vide jusqu'à l'introduction du CO_2 .

La surface spécifique S_w et sa vitesse d'évolution dS_w/dt sont soit mesurées directement juste avant l'expérience, soit calculées avec les formules [4.12] et [4.18] déterminées au chapitre IV.2.2.3.2. pour les monocristaux de glace broyés. La valeur de la vitesse d'évolution est calculée pour la température de l'expérience de formation des clathrates (T_c).

Pour les échantillons N° 1 et N° 2 ces valeurs ne sont qu'une estimation à cause d'un état de recuit mal contrôlé. De la même manière, la vitesse d'évolution donnée pour le condensat amorphe recuit à 195 K n'est qu'une limite supérieure et n'a pas la même signification que pour les poudres broyées.

N° éch.	We g	T _R K	t _R mn ou H	T _c K	Sw m ² /g	dSw/dt m ² /g. s ⁻¹	Origine
1	0,88	195,6	146 mn sous vide	195,1	>0,80	> 5 10 ⁻⁴	lh broyée à 77K
2	4,65	196,0	197 mn sous vide	195,0	>0,80	> 5 10 ⁻⁴	id'
3	27,93 (25,50)*	195,1	138 mn	195,2	0,36	7 10 ⁻⁶	id'
4	24,73	195,1	265 mn	195,1	0,28	1,5 10 ⁻⁶	id'
5	4,85	208,1	30 H	208,1	0,16	7,0 10 ⁻⁷	id'
6	26,63 (24,50)*	195,5	1960 H	199,0	0,093	5,2 10 ⁻⁹	id'
9	27,95	213,1	435 H	213,1	0,062	1,1 10 ⁻⁸	id'
11	24,31	190,1 195,1	13 mn + 24 mn	195,1	0,44	2,3 10 ⁻⁵	id'
14	26,01	194,1	180 H	195,1	0,16	5,5 10 ⁻⁸	id'
15	9,39	195,1	75 mn	195,1	< 0,10	< 5 10 ⁻⁵	Condensé à 77 K puis recuit à 195 K
17	10,20	195,1	60 mn	195,1	< 0,01	?	Condensé sous vide à 190,5 K

(*) ces valeurs sont les masses effectives de la poudre (cf. IV. 2.1.2.1).

Tableau 6.1 - Caractéristiques des échantillons

Les valeurs de Sw ont été calculées pour les échantillons N° 1 à 5 et mesurées pour les autres.

1.4 La période d'incubation

Lorsqu'un échantillon de glace, maintenu à une température T_c, est mis en contact avec du CO₂ gazeux, on observe deux types de phénomènes suivant la valeur de la pression du gaz. Lorsque la pression est inférieure à la pression de dissociation P_c du clathrate, on n'observe qu'une très faible adsorption. Aucune autre diminution de pression n'intervient quelque soit la durée de contact du gaz et de la glace.

Par contre, lorsqu'une pression de gaz supérieure à P_c est appliquée au-dessus de la glace, on observe un des types d'évolutions décrits précédemment.

La première phase, où aucune évolution de la pression n'est décelable, a été observée pour six des échantillons. Les temps d'incubation varient de 8 minutes à 22 heures dans ces expériences. Pour les autres échantillons il existe peut-être un temps d'incubation mais celui-ci est inférieur à une minute et est masqué par la mise à l'équilibre du gaz après sa détente sur la glace (1 à 2 mn).

Le critère utilisé pour déterminer cette période d'incubation est l'absence de tendance à la baisse de la pression dans la limite de la stabilité du capteur. Cette stabilité est de $5 \cdot 10^{-3}$ mb sur 10 minutes et de l'ordre de 10^{-2} mb par heure. Pour les temps plus longs, les fluctuations de température de bain (0,05K maxi) provoquent des écarts de pression de $\pm 0,02$ %.

Avec le système de mesure utilisé, une diminution de pression de 0,01 mb correspond à la disparition de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ TPN de gaz. Pour un échantillon de 25 g et de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique, cette valeur équivaut à moins de 1 % d'une monocouche de gaz.

Les différentes valeurs du temps d'incubation t_{inc} mesuré pour deux séries de conditions de température et de pression sont réunies dans les tableaux 6.2 et 6.3. La différence entre la pression initiale P_i (ou pression d'incubation) et la pression de dissociation P_c est notée pour chaque expérience.

N° Ech	4	3	2	11	14 a*	1	17	14 b	15
Tc (K)	195,1	195,2	195,0	195,1	195,1	195,1	195,1	195,1	195,1
P_i (mb)	284	334	427	426	580	826	880	900	1000
$P_i - P_c$ (mb)	25	75	165	165	320	565	620	640	740
t_{inc} (mn)	1350	50	< 1	< 1	> 38	< 0,5	25	+ 8	< 0,1

Tableau 6.2 - Temps d'incubation à 195 K

N° Ech	6 a*	6 b	5	9
Tc (K)	199,0	199,0	208,1	213,1
P _i (mb)	435	590	955	1020
P _i -P _c (mb)	90	245	365	225
t _{inc} (mn)	> 800	+ 60	< 3	360

Tableau 6.3 - Temps d'incubation à différentes températures

Pour les échantillons 6 et 14, la pression a tout d'abord été portée à une première valeur sans qu'aucune évolution ne soit observée pour des durées de 800 minutes et 38 minutes respectivement. Puis, une pression de gaz plus élevée a été appliquée sur la glace et le nouveau temps d'incubation à cette pression (noté avec un signe +) est calculé à partir de cet instant.

A partir des résultats du tableau 6.2, on peut faire plusieurs remarques sur la durée d'incubation de la réaction. Tout d'abord, pour une température constante les temps d'incubation semblent varier avec la pression initiale de gaz, et ceci à deux importantes exceptions près.

Ces deux exceptions sont les échantillons n° 14 a et b et n° 17 pour lesquels des temps d'incubation assez longs ont été observés malgré des pressions élevées (~ 900 mb).

L'origine différente de l'échantillon n° 17 peut être suspectée dans ce cas ; cependant, l'échantillon n° 14 a été préparé de la même manière que les échantillons n° 1 à 4 et n° 11 (broyage de monocristaux).

En analysant les caractéristiques Sw et dSw/dt de la surface des poudres au moment de l'introduction du gaz, on constate que la surface spécifique de cet échantillon est plus faible, mais seulement d'un facteur 1,7 à 4,5. Par contre, la vitesse d'évolution de la surface des autres échantillons du tableau 6.2 est 30 fois (ech. 4) à 10 000 fois plus forte que celle de l'échantillon n° 14.

Il semblerait donc que la stabilité de la surface de la glace joue un rôle prépondérant dans cette phase d'incubation de la réaction.

Les temps d'incubation très longs mesurés avec les échantillons n° 9 et 6 confirment ce résultat [Tableau 6.3]. En effet, dSw/dt est respectivement 5 et 10 fois plus faible que pour l'échantillon n° 14.

Mis à part la très forte influence de la température sur la vitesse d'évolution de la surface, avec des énergies d'activation supérieures à 0,5 eV (cf. IV.2.2.3), il est difficile de tirer de nos expériences d'autres renseignements sur la dépendance du temps d'incubation vis-à-vis de la température.

La comparaison des échantillons 6 b et 9 semblerait indiquer que malgré une vitesse d'évolution deux fois plus élevée et une pression plus forte (mais $P_i - P_c$ sensiblement égal), le temps d'incubation à 213K (ech 9) est 6 fois plus long que celui à 199 K. En fait, le temps d'incubation réel de l'échantillon 6 b est sûrement réduit à cause du palier effectué à plus basse pression (ech 6 a), l'incubation ayant probablement progressée durant cette étape.

L'effet de la pression sur le temps d'incubation peut être mis en évidence en comparant les échantillons 3, 4 et 11 (ou 2) [Tableau 6.2 et figure 6.2].

En effet, t_{inc} croît très rapidement lorsque la pression de gaz diminue. Ce temps d'incubation dépend plus probablement de l'écart de pression par rapport à la pression de dissociation du clathrate $P_i - P_c$ car, pour une pression très légèrement inférieure à P_c , le temps d'incubation devient infini. Cependant, cette comparaison n'est pas totalement concluante, car les vitesses d'évolution de la surface de ces trois échantillons peuvent expliquer, au moins en partie, ces différences dans les durées d'incubation (cf. Tableau 6.1).

Néanmoins, cette influence de la pression sur le temps d'incubation a été mise en évidence en observant qu'avec une différence de pression, $P_i - P_c$, de 20 mb à 195 K aucune évolution n'est observée pendant au moins quatre heures alors qu'en augmentant cet écart à 150 mb le temps d'incubation est réduit à moins d'une minute (cette expérience a été faite avec l'échantillon n° 14 après un cycle formation - décomposition de clathrates de CO_2 (cf. VI.2).)

Le même type d'effet, mais en moins prononcé, est visible avec les échantillons n° 6 a, b et 14 a, b.

L'échantillon n° 17, condensé sous vide à 190 K, présente un temps d'incubation très long (25 minutes), malgré une pression élevée. Ce résultat est probablement dû à une grande stabilité de la surface de ce type de glace sans qu'il soit possible pour autant d'exclure une influence de la nature et de l'homogénéité de la surface (cf. IV.2.1.3).

Par contre, la glace condensée à 77 K puis recuite quelques minutes à 195 K, doit être très instable car la réaction démarre instantanément (ech. 15) [Figure 6.10].

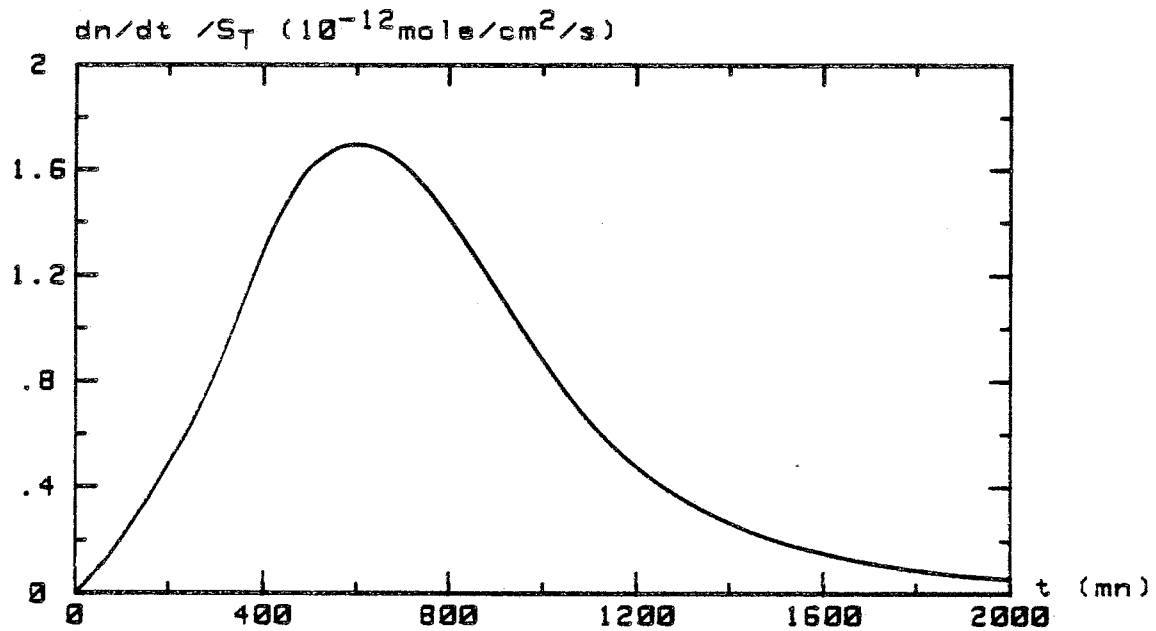


FIGURE 6.3 : VITESSE D'ABSORPTION DU CO₂ (195K) $dn/dt=f(t)$
Sur glace Ih broyée - 1er ajout (Ech.2)

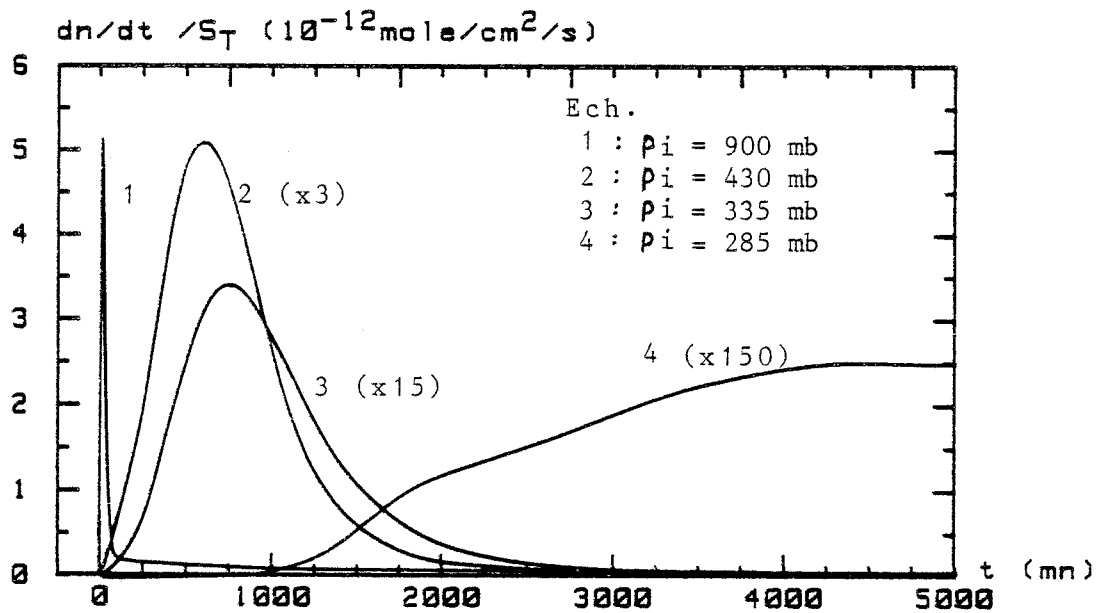


FIGURE 6.4 : VITESSE D'ABSORPTION DU CO₂ (195K) $dn/dt=f(t)$
Pour différentes pressions initiales

A partir de l'ensemble de ces résultats, il semblerait que la diffusion des molécules d'eau à la surface de la glace soit un des éléments essentiels du mécanisme d'incubation précédant les différentes phases de croissance des clathrates hydrates.

L'hétérogénéité de la surface, que l'on peut caractériser par la surface spécifique S_w (cf. IV.2.2.3), joue probablement un rôle important dans cette étape de la réaction ; cependant, la comparaison des échantillons n° 5 et 14 ayant des surfaces spécifiques identiques, montre nettement que le facteur prépondérant est la vitesse d'évolution intrinsèque de la surface à la température considérée.

D'un autre côté, la pression de gaz doit jouer sur la stabilisation des germes de clathrates hydrates formés à la surface car la durée de cette période d'incubation dépend fortement de l'écart de pression par rapport à la pression de dissociation ($P_i - P_c$).

1.5 La phase de nucléation

Après un temps correspondant à la période d'incubation décrite précédemment, on observe une accélération progressive des quantités de gaz absorbées jusqu'à ce qu'une vitesse maximale soit atteinte [figure 6.1]. L'évolution de la vitesse d'absorption du CO_2 correspondante, dn/dt (en mol/s), est représentée figure 6.3.

Ce phénomène est semblable à un processus de nucléation où le nombre de sites de réaction croît avec le temps jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cependant, la vitesse maximale d'absorption observée correspond à une compétition entre deux effets opposés, la nucléation et la diminution de la pression, plutôt qu'à une fin effective de la période de nucléation.

En effectuant les mêmes comparaisons qu'au paragraphe précédent on constate que le début de la phase de nucléation dépend des mêmes paramètres que l'incubation, c'est-à-dire, de la vitesse d'évolution de la surface, dS_w/dt , et de l'écart de pression, $P_i - P_c$. Une nucléation lente correspond à une longue période d'incubation [Figure 6.4].

1.6 Les phases de croissance

Le système volumétrique d'adsorption utilisé ici ne permet qu'un suivi de pression avec un volume de gaz constant. Il est donc nécessaire d'effectuer des ajouts de gaz successifs pour pouvoir suivre la transformation complète de l'échantillon de glace en clathrate.

En jouant sur la masse de l'échantillon, il est aussi possible d'enregistrer les cinétiques de formation des clathrates en un seul ajout. L'inconvénient majeur de la méthode d'enregistrement à volume constant utilisée ici est une comparaison directe des cinétiques souvent impossible à cause de l'influence de la pression sur la vitesse de formation.

Néanmoins, on a pu mettre en évidence quelques unes des caractéristiques de ces processus de formation des clathrates hydrates.

Mis à part les phases d'incubation et de nucléation présentes au début de chaque formation, il semblerait que la croissance des clathrates hydrates de CO_2 s'effectue en deux étapes d'amplitude et de caractéristiques très variables d'un échantillon à l'autre.

La première étape est caractérisée par une vitesse assez élevée et par une forte dépendance vis-à-vis de l'écart de pression $P - P_c$. Pour calculer ces vitesses, on suppose que la surface participant à la réaction est égale à la surface totale S_T de l'échantillon de glace au moment de la première introduction de gaz. Les vitesses maximales mesurées avec les différents échantillons broyés varient dans une gamme limitée ($6 \cdot 10^{-12}$ à $4 \cdot 10^{-11}$ mole/cm²/s) sans qu'aucune dépendance nette avec la température ne soit décelable.

Cependant, plusieurs paramètres comme l'évolution de la surface, la pression de dissociation et la pression du gaz, varient lorsque l'on change la température. La comparaison des vitesses à différentes températures est donc assez délicate et n'a pas été entreprise dans cette étude préliminaire.

Par contre, on a étudié l'évolution de la vitesse de formation en fonction du degré d'avancement de la transformation glace-clathrate. Pour cela une série de cinétiques successives a été enregistrée sur un même échantillon et dans les mêmes conditions de pression et de température [Figures 6.5 a et b]. Les vitesses d'absorption du CO_2 , dn/dt , ont été calculées en fonction de la pression [Figures 6.6 a et b].

Mis à part une rapide décroissance de la vitesse initiale, ces vitesses suivent une loi de la forme :

$$dn/dt = K_a (P - P_c) \quad [6.1]$$

où la constante de vitesse K_a varie avec l'avancement de la réaction. Cette variation est très nette sur les courbes représentant la vitesse de formation à pression constante en fonction du degré d'avancement [Figure 6.7].

Le degré d'avancement Ψ est défini ici comme le pourcentage de gaz absorbé par rapport à la quantité totale que peut contenir l'échantillon complètement transformé en clathrate.

$$\Psi = \frac{n_a \times 18}{W_e} \times 5,75 \quad [6.2]$$

où n_a : nombre de moles absorbées

et W_e : masse de l'échantillon de glace

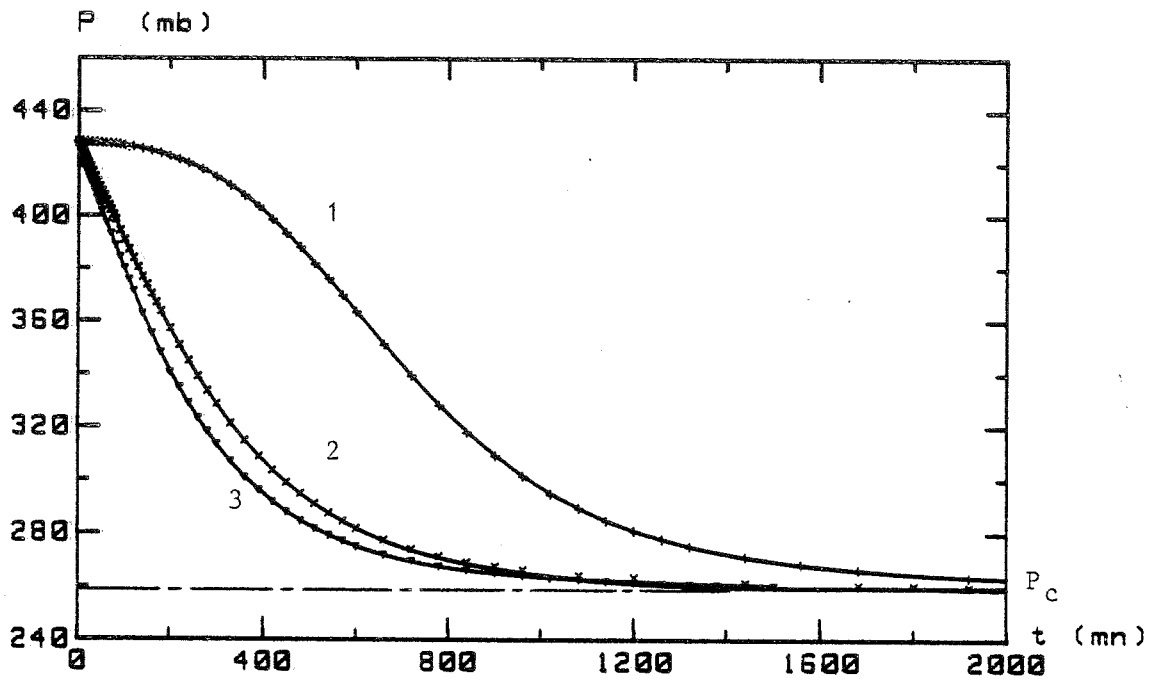


FIGURE 6.5a: FORMATION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
Sur glace Ih broyée - ajouts (1 à 3) successifs (Ech.2)

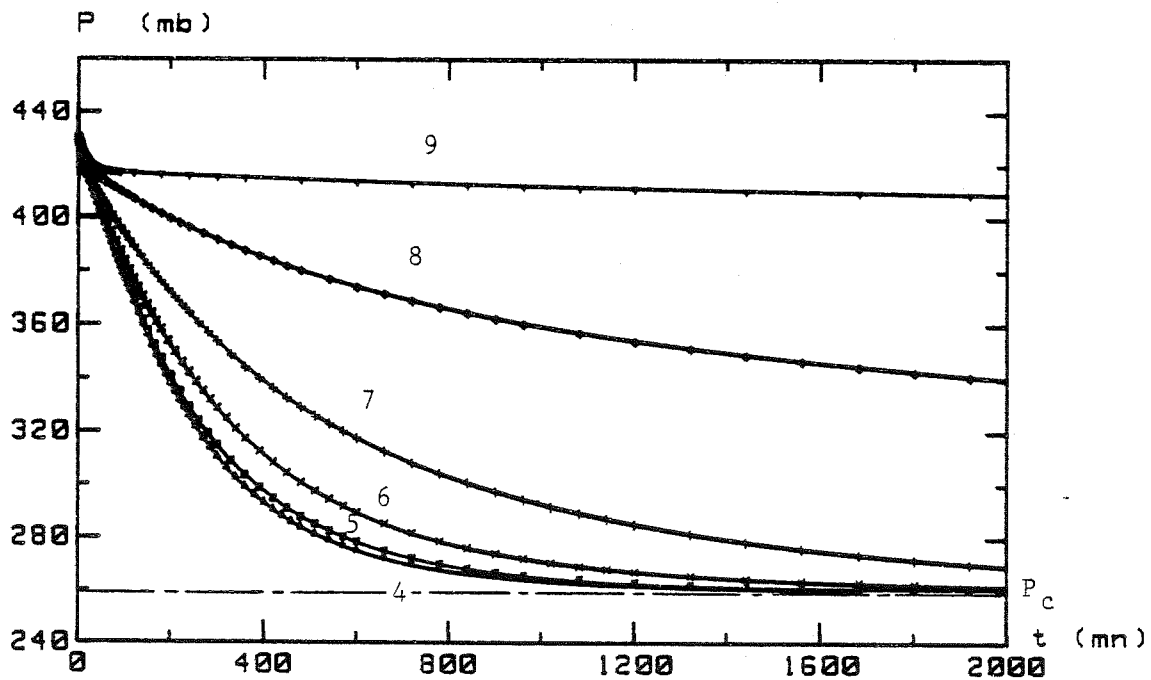


FIGURE 6.5b: FORMATION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
Sur glace Ih broyée - ajouts (4 à 9) successifs (Ech.2)

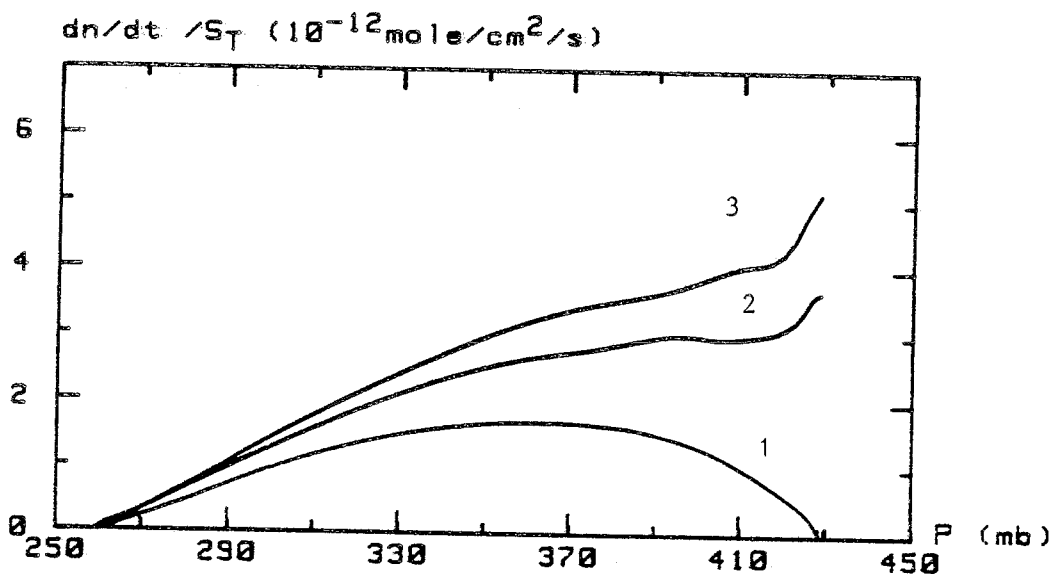


FIGURE 6.6a: VITESSE D'ABSORPTION DU CO₂ (195K) $dn/dt=f(P)$
Sur glace Ih broyée - ajouts (1 à 3) successifs (Ech.2)

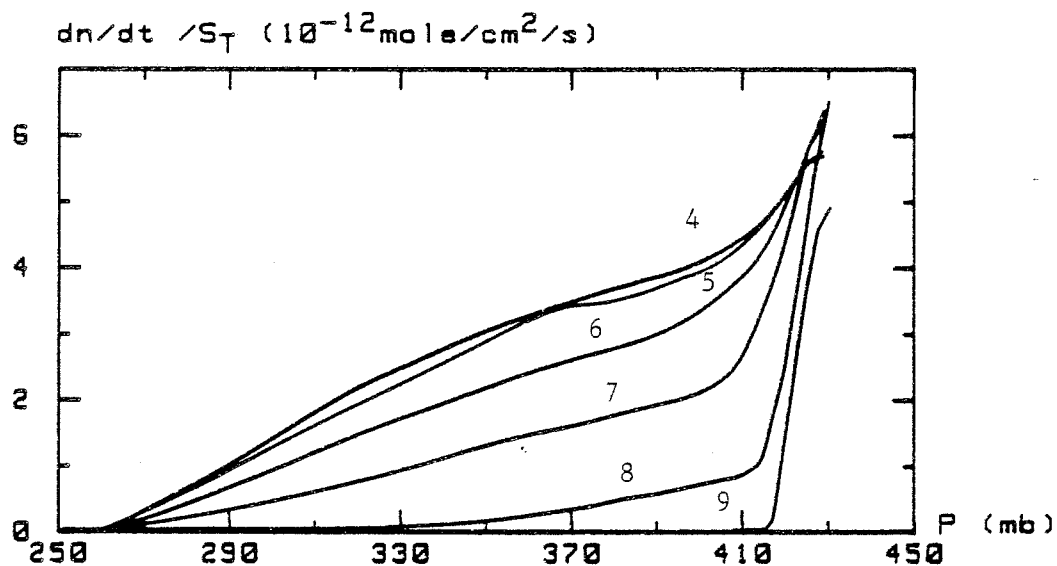


FIGURE 6.6b: VITESSE D'ABSORPTION DU CO₂ (195K) $dn/dt=f(P)$
Sur glace Ih broyée - ajouts (4 à 9) successifs (Ech.2)

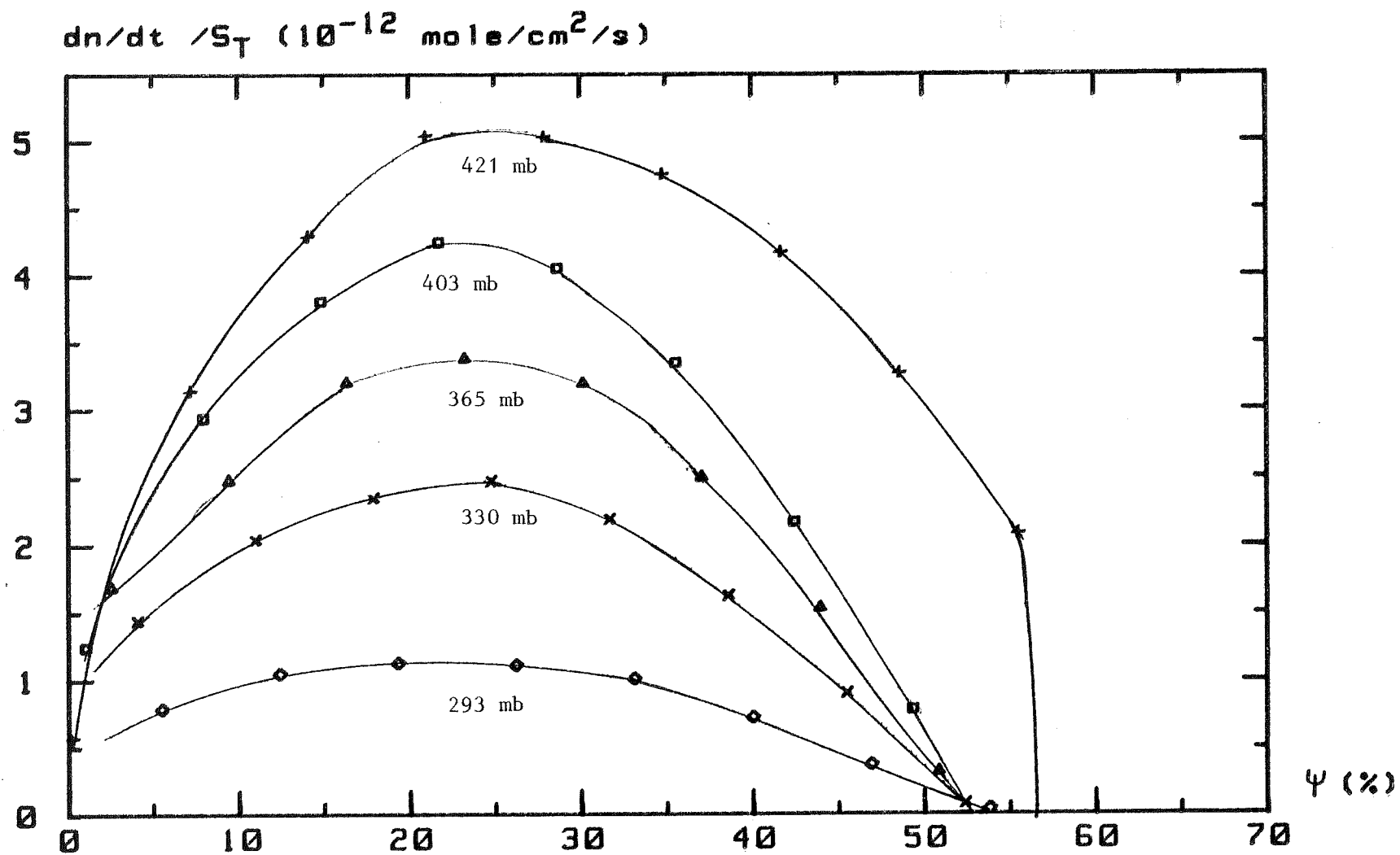


FIGURE 6.7 VITESSE DE FORMATION A 195K $dn/dt=f(\psi)$
En fonction du degré d'avancement (Ech.2)

On observe une augmentation progressive de la vitesse suivie d'une décroissance sensiblement symétrique. Vers un degré d'avancement de 53 %, la vitesse de formation change très rapidement pour prendre une valeur très faible de l'ordre de $5 \cdot 10^{-14}$ mole/cm²/s. A $\Psi = 56,3$ % on atteint apparemment une saturation avec une vitesse inférieure à 10^{-15} mol/cm²/s et ceci malgré une pression trois fois plus grande que la pression de dissociation P_c .

Ce même phénomène de saturation a été observé avec deux autres échantillons. Avec le premier (éch.n°1) les deux étapes de croissance sont aussi présentes mais dans des proportions totalement différentes ; la transition ayant lieu vers $\Psi = 8$ %. Au bout de 5 jours, la vitesse est encore de $5 \cdot 10^{-14}$ mol/cm²/s et le degré d'avancement a atteint 27 % [Figures 6.8 et 6.9].

Avec une seconde poudre de glace broyée (n° 5), la transition a lieu autour de $\Psi = 17$ % et l'échantillon est apparemment saturé vers 20 %. Cependant, en rebroyant cet échantillon en partie transformé, on observe une nouvelle absorption de gaz avec des vitesses 10 à 20 fois plus élevées que pour la première formation et une nouvelle saturation apparente a lieu vers $\Psi = 54$ %.

Il n'est pas possible d'exprimer ces vitesses par unité de surface et de les comparer aux précédentes car la surface spécifique après ce deuxième broyage nous est inconnue.

Ce phénomène a déjà été observé par Barrer et Ruzika (1962) et a été interprété par la présence d'une couche superficielle de clathrate imperméable aux gaz ; un rebroyage aurait alors pour effet de disloquer cette couche et d'exposer à nouveau des surfaces de glace fraîches.

A partir de la figure 6.8 (éch. 1) il semblerait qu'il existe en fait deux étapes successives de formation des clathrates hydrates par réaction gaz-solide. Un rebroyage aurait alors pour effet de réactiver la première étape.

De plus, à partir des courbes de vitesse en fonction de degré d'avancement pour l'échantillon N° 2 [Figure 6.7], il semblerait que l'on ait une compétition entre deux mécanismes limitants au cours de la première phase de croissance du clathrate. Pour l'échantillon N° 1 cet effet est visible directement sous la forme d'un pic de vitesse car le facteur $P-P_c$ contribue pour moins de 5 % à la chute de la vitesse (on est loin de la pression d'équilibre, $P_c = 260$ mb) [Figure 6.9].

Cependant, il est difficile pour l'instant de décrire précisément ces deux mécanismes et leur transition car les comportements très différents observés avec des échantillons semblables restent encore mal compris.

En plus des expériences de formation de clathrates hydrates de CO₂ sur des poudres de glace lh broyée, on a testé ce type de réaction avec un condensat amorphe recuit quelques minutes à 195 K. [Figures 6.10]. Après une phase de nucléation quasiment inexistante, on observe une première formation 50 fois plus rapide que sur les poudres broyées. La vitesse décroît alors très rapidement, puis présente un palier, puis s'accélère avant de décroître à nouveau.

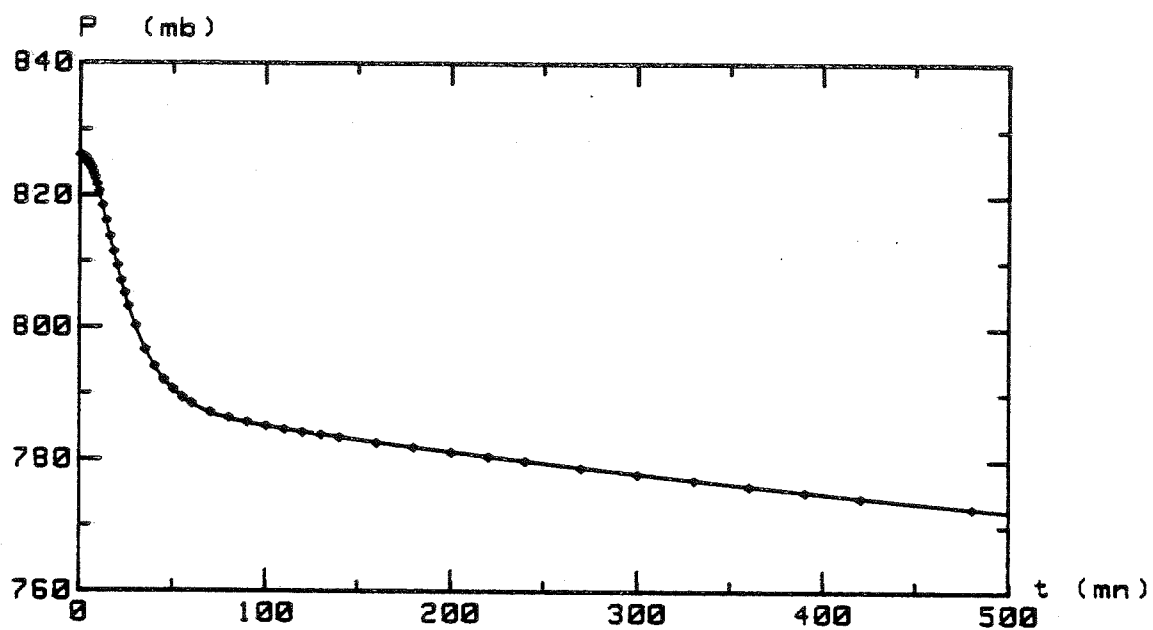


FIGURE 6.8 : FORMATION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
 Sur glace Ih broyée, $W_0=0.88$ g (Ech.1)

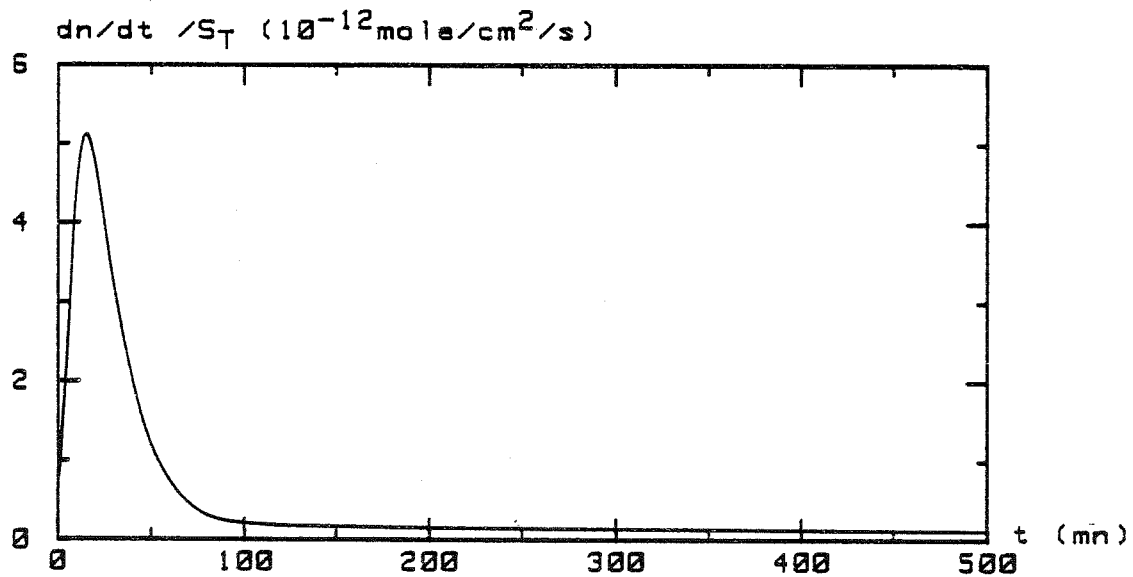


FIGURE 6.9 : VITESSE D'ABSORPTION DU CO₂ (195K) $dn/dt=f(t)$
 Sur glace Ih broyée (Ech.1)

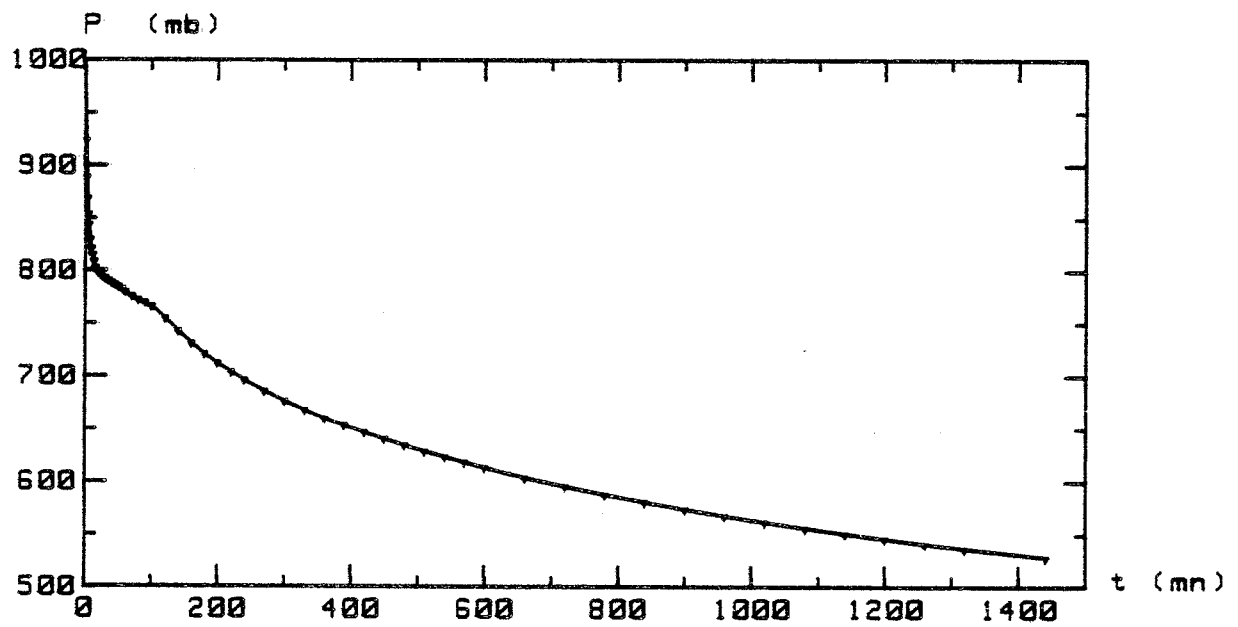


FIGURE 6.10: FORMATION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
Sur glace condensée à 77K et recuite à 195K (Ech.15)

On peut faire plusieurs hypothèses pour expliquer la forte vitesse initiale. Cette absorption très rapide peut être due soit à une très grande instabilité de ce condensat en cours de recristallisation, soit à la présence de glace cubique Ic de structure plus proche de la structure clathrate, soit à la préexistence de clathrates hydrates d'argon formé lors de l'occlusion de ce gaz (cf. IV.3.3).

Il est aussi possible que le phénomène observé soit une combinaison de ces trois effets. Il faut noter que la présence d'un palier dans les cinétiques de formation a déjà été observée par Barrer et Edge (1967) dans le cas d'un clathrate mixte de chloroforme et de krypton.

Dans notre cas, il se pourrait que l'on ait formé un clathrate mixte d'argon et de CO_2 . Ce résultat préliminaire reste néanmoins à confirmer. Il ressort de cette expérience que les échantillons issus de condensats amorphes semblent présenter des conditions très favorables à la formation des clathrates hydrates.

1.7 Pressions de dissociation du clathrate de CO_2

Les pressions de dissociation du clathrate de CO_2 ont été mesurées avec un clathrate non saturé pour des températures comprises entre 195 K et 214 K [Tableau 6.4]. Ces valeurs sont en très bon accord avec les données de Miller (1961).

T (K)	195,0	195,2	198,6	203,1	208,1	213,6
Pc (mb)	256,5	259,5	338,0	436,5	590,0	804,5

Tableau 6.4 - Pressions de dissociation du clathrate hydrate de CO_2

Ces pressions sont mesurées par encadrement progressif de la valeur réelle jusqu'à ce qu'aucune absorption (pour $P > P_c$) ou désorption (pour $P < P_c$) ne soit observable. L'écart entre les deux valeurs limites donne une incertitude inférieure à 0,5 % sur la valeur moyenne.

VI.2 Décomposition des clathrates hydrates

2.1 Stabilité

La stabilité des clathrates hydrates dépend essentiellement de la pression du gaz. Lorsque la pression est supérieure à la pression de dissociation P_c , on peut avoir une formation supplémentaire de clathrate si toute la glace n'a pas encore été transformée. La vitesse de formation dépend alors du degré de saturation de l'échantillon (cf. VI.1.6).

Si, la pression est réduite à une valeur inférieure à P_c , on observe généralement un dégazage très rapide et immédiat du gaz contenu dans la structure clathrate [Figure 6.11].

Cependant, lorsque l'échantillon a atteint une saturation apparente, une diminution de la pression en-dessous de P_c ne produit pas immédiatement un dégazage du clathrate. On observe tout d'abord une période d'incubation puis une accélération du dégazage, comme pour la formation. De la même manière, ces étapes dépendent de la différence de pression $P - P_c$.

Cette métastabilité est encore plus marquée quand le clathrate a été préalablement soumis à une pression supérieure à la pression de dissociation [Figure 6.12]. Dans cette expérience un temps d'incubation de 20 minutes a été observé avec une différence de pression de 27 mb ($P_c = 260$ mb).

2.2 Décomposition

La première caractéristique du phénomène de décomposition des clathrates hydrates est un dégazage très rapide du gaz avec des vitesses pouvant être jusqu'à 30 fois supérieures à celles observées durant la formation.

Ces vitesses dépendent aussi de la différence de pression $P_i - P_c$ mais d'une manière différente de la formation [Figure 6.13].

Pour l'échantillon n° 2 à 195 K, on calcule une vitesse de dégazage sous vide de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10}$ mole/cm².s en supposant que la surface est la même que lors de la formation ($\sim 0,8$ m²/g).

Si, au cours d'une désorption on applique à nouveau une pression supérieure à la pression de dissociation, la vitesse d'absorption mesurée alors, a une valeur peu différente de la vitesse de désorption (inférieure de 10 à 30 %). Le mécanisme de désorption semble donc pratiquement réversible.

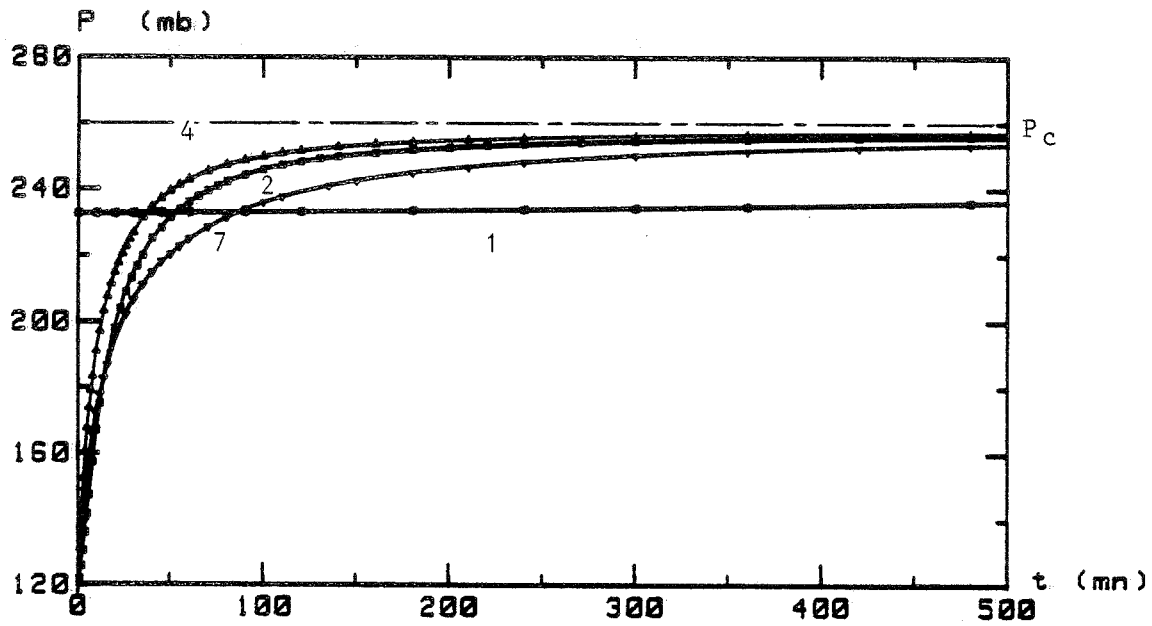


FIGURE 6.11: DESORPTION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
 Désorptions successives (1,2,4,7) Ech.2

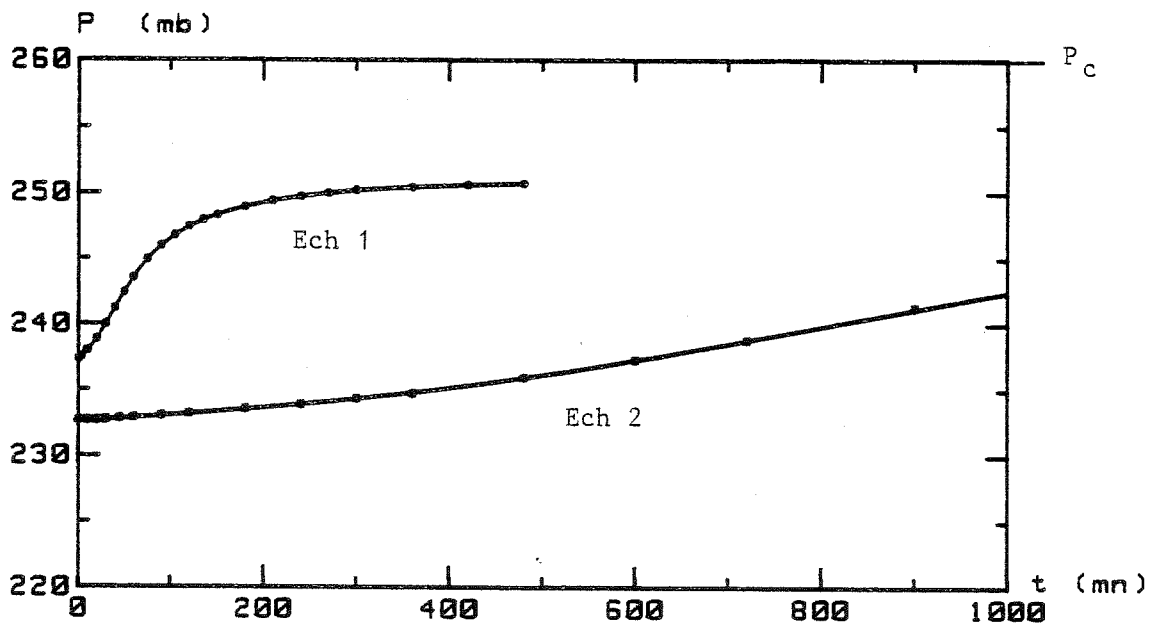


FIGURE 6.12: DESORPTION DE CLATHRATES DE CO₂ (195K) $P=f(t)$
 1ère désorption après saturation (Ech.1 et 2)

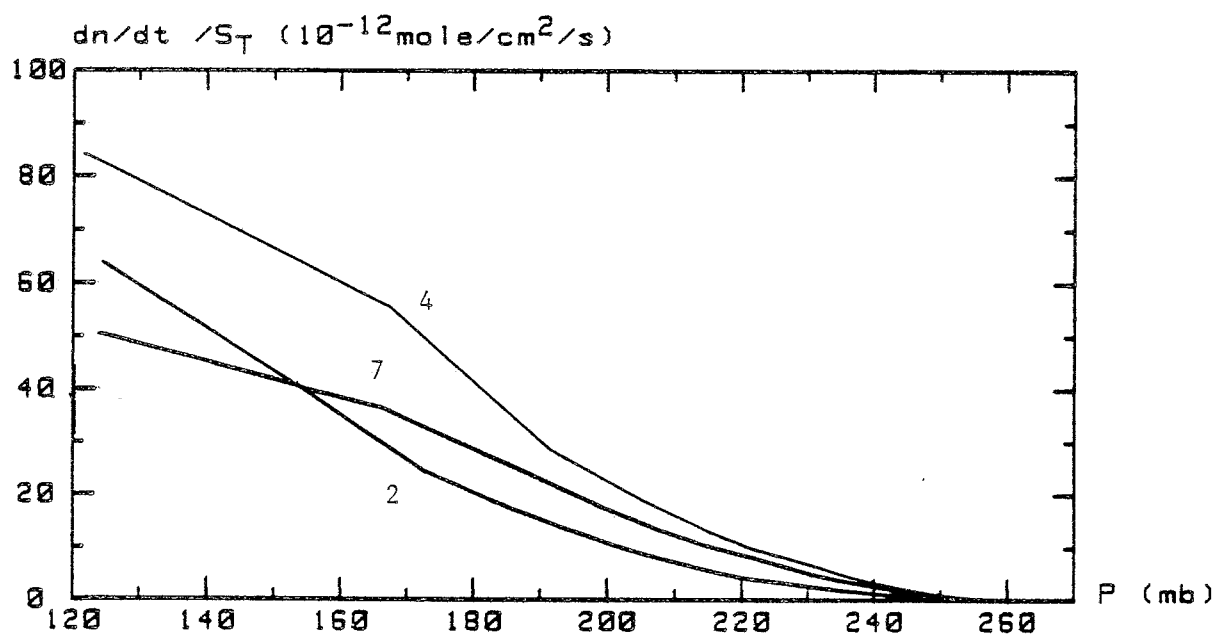


FIGURE 6.13: VITESSE DE DESORPTION DU CO₂ (195K) $\frac{dn}{dt}=f(P)$
Desorptions successives (2,4,7) (Ech.2)

A l'aide de désorptions successives, on a effectué un bilan de masse du gaz et de la glace après un cycle formation-décomposition de clathrates hydrates de CO_2 . Ce calcul a été fait avec l'échantillon n° 2 pour lequel la quantité de clathrate formé a été calculée avec précision ($\Delta n_a < 0,01 \%$).

La proportion de CO_2 récupérée par pompage est d'environ 98 % lorsque le vide dynamique atteint 10^{-6} torr. La vitesse de dégazage n'est alors plus que de $5 \cdot 10^{-15}$ mole/cm².s ($< 0,01$ cm³ TPN par heure). La moitié du gaz résiduel, soit 1 % de la quantité totale, est facilement récupérée après un rebroyage de l'échantillon, le reste nécessitant un cycle de fusion-regel pour être expulsé de la glace.

Lors de la décomposition du clathrate par pompage, aucune trace de vapeur d'eau n'est détectée dans la phase gazeuse. Ce résultat est confirmé par la récupération de la masse initiale de glace ($\pm 1 \%$) à l'intérieur du porte-échantillon.

Il est possible qu'une petite quantité de molécules d'eau se soit évaporée puis recondensée. Cependant, il semble exclu que ce type de mécanisme puisse expliquer à lui seul la décomposition des clathrates hydrates car un transport important de molécules d'eau devrait alors accompagner le dégazage du CO_2 .

Il semblerait donc que la diffusion des molécules de gaz à travers le réseau du clathrate en soit le mécanisme de dégazage. Cependant, la structure clathrate étant instable en l'absence de gaz, une réorganisation des molécules d'eau doit avoir lieu quand le remplissage des cages devient insuffisant. Une mesure d'adsorption d'argon à 77 K sur un clathrate fraîchement décomposé a donné une valeur de surface spécifique de l'ordre de 1 m²/g, diminuant progressivement avec le temps. Cette valeur est 20 fois plus élevée que la surface de l'échantillon de glace initial.

Ce résultat montre que la surface du clathrate est fortement perturbée par le dégazage et qu'elle est aussi très instable.

Lors d'une seconde formation de clathrates sur des échantillons ayant subi un cycle complet formation + décomposition, on a constaté que le temps d'incubation dépendait fortement du temps de pompage utilisé pour décomposer le clathrate formé précédemment : Plus le temps de pompage est court, plus le démarrage de la réaction est rapide. Cet effet est probablement dû à la persistance de germes de clathrates à la surface de la glace. D'un autre côté, lorsque le pompage est poussé (plus de 24 h) la surface de la glace montre une très grande stabilité et le temps d'incubation est parfois plus long que pour l'échantillon de glace initial.

De ces résultats, il apparaît qu'une restructuration du réseau clathrate a lieu une fois qu'une grande partie du gaz a diffusé en dehors du réseau. Cette réorganisation du réseau de la glace est probablement très lente vers ces températures (195 K) comme le suggère la très faible quantité de gaz piégé dans la glace.

Le phénomène de métastabilité du clathrate de CO_2 décrit précédemment peut maintenant s'expliquer à l'aide d'un mécanisme de diffusion des molécules de gaz bloqué par un remplissage pratiquement complet des cages. En effet, si seulement une faible quantité de cages n'est pas occupée par des molécules de gaz, le processus de dégazage ne pourra se faire que par diffusion de ces lacunes ou de celles créées en surface. Ce processus est probablement très long à amorcer quand la concentration de lacunes est très faible, ce qui peut expliquer les temps d'incubation observés.

VI.3 Mécanismes de formation des clathrates

A partir de ces premiers résultats, il est possible de cerner quelques uns des mécanismes pouvant intervenir dans les différentes phases de la formation des clathrates hydrates par réaction gaz-solide.

Pour les deux premières étapes de la réaction, on a mis en évidence deux facteurs influant fortement sur la durée de la période d'incubation et sur la vitesse de nucléation. Ces deux facteurs sont : la vitesse d'évolution de la surface de la poudre de glace et la différence de pression par rapport à la pression de dissociation du clathrate.

Lorsque le gaz est en contact avec la glace on peut décrire le système par :

- une surface de glace plus ou moins hétérogène ;
- des molécules d'eau mobiles à la surface de la glace ;
- une phase gazeuse à la pression P ;
- des molécules de gaz adsorbées à la surface de la glace.

L'importance de la mobilité des molécules d'eau semble indiquer que les premiers germes de clathrates sont construits par migration de molécules d'eau et piégeage de molécules de gaz adsorbées. La construction de ces cages à la surface de la glace doit être favorisée par une forte hétérogénéité et par une grande mobilité des molécules d'eau.

La pression de gaz joue probablement de deux manières différentes sur l'élaboration de ces germes. Tout d'abord, une pression élevée augmente la quantité de gaz adsorbé à la surface, ce qui augmente d'autant leur possibilité de piégeage. Les mesures d'adsorption du CO_2 vers 195 K donnent des isothermes d'adsorption linéaires [Adamson et al (1971), Ocampo et Klinger (1982)], la probabilité de piégeage doit donc être sensiblement proportionnelle à la pression.

D'un autre côté, la forte influence de l'écart de pression par rapport à la pression de dissociation doit pouvoir s'expliquer si l'on considère un mécanisme dynamique où la formation et la décomposition des germes sont en compétition et où ces deux termes sont en équilibre à $P = P_c$. En effet, si l'on augmente la pression au-dessus de la pression de dissociation on doit avoir un effet de stabilisation des germes déjà formés, ce qui se traduit par une probabilité de décomposition plus faible. La formation des germes l'emporte alors sur leur décomposition et la réaction peut progresser.

Les mesures de temps d'incubation et de vitesse de nucléation mettent indirectement en évidence l'effet de la température par l'intermédiaire de la vitesse d'évolution de la surface. La température joue probablement sur d'autres éléments de ce mécanisme de germination de clathrates en surface. En particulier, la quantité de gaz adsorbé dépend fortement de la température.

Les deux étapes de croissance des clathrates hydrates mis en évidence dans quelques unes de nos expériences, sont encore difficiles à interpréter du fait de la grande diversité des comportements observés.

On peut cependant proposer un premier schéma de réaction compatible avec ces quelques résultats en supposant que la formation de clathrate se fait par croissance en surface de germes de clathrate grâce au piégeage de molécules de gaz par des molécules d'eau issues de la fraction de surface non recouverte. Il faut noter que l'adsorption du CO_2 à la surface d'un clathrate est certainement beaucoup plus importante qu'à la surface de la glace, du fait de sa structure très ouverte pouvant être assimilée à une microporosité.

Le développement de ces germes peut se faire simultanément parallèlement à la surface (nucléation) et perpendiculairement (croissance), le premier processus conduisant à une réduction progressive de la fraction de surface de glace libre, source de molécules d'eau.

Aux faibles recouvrements la vitesse de formation doit être sensiblement proportionnelle à la surface des germes de clathrate, l'augmentation de cette vitesse dépendant de la nucléation latérale de ces germes. Par contre, aux forts recouvrements la vitesse de croissance est probablement limitée par le flux de molécules d'eau et dépend donc de la fraction de surface non recouverte par le clathrate. L'influence combinée de ces deux facteurs permet d'expliquer qualitativement la forme des courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement [Figure 6.7].

Finalement, l'arrêt de ce processus de croissance interviendrait lorsque la couche de clathrate formerait un écran continu empêchant la diffusion de molécules d'eau vers la surface. Pour l'échantillon N° 2, on peut estimer l'épaisseur de la couche de clathrate formée à environ $1\ \mu$ soit plus de 800 réseaux unités ($12\ \text{\AA}$).

Il reste cependant encore difficile d'appréhender les facteurs influant sur la transition vers la deuxième étape de croissance à vitesse faible, mais sensiblement constante, observée avec l'échantillon N° 1 [Figures 6.8 et 6.9]. Cette étape pourrait correspondre à une croissance perpendiculairement à la surface pour laquelle la faible fraction de surface de glace permettant la diffusion de molécules d'eau resterait sensiblement constante.

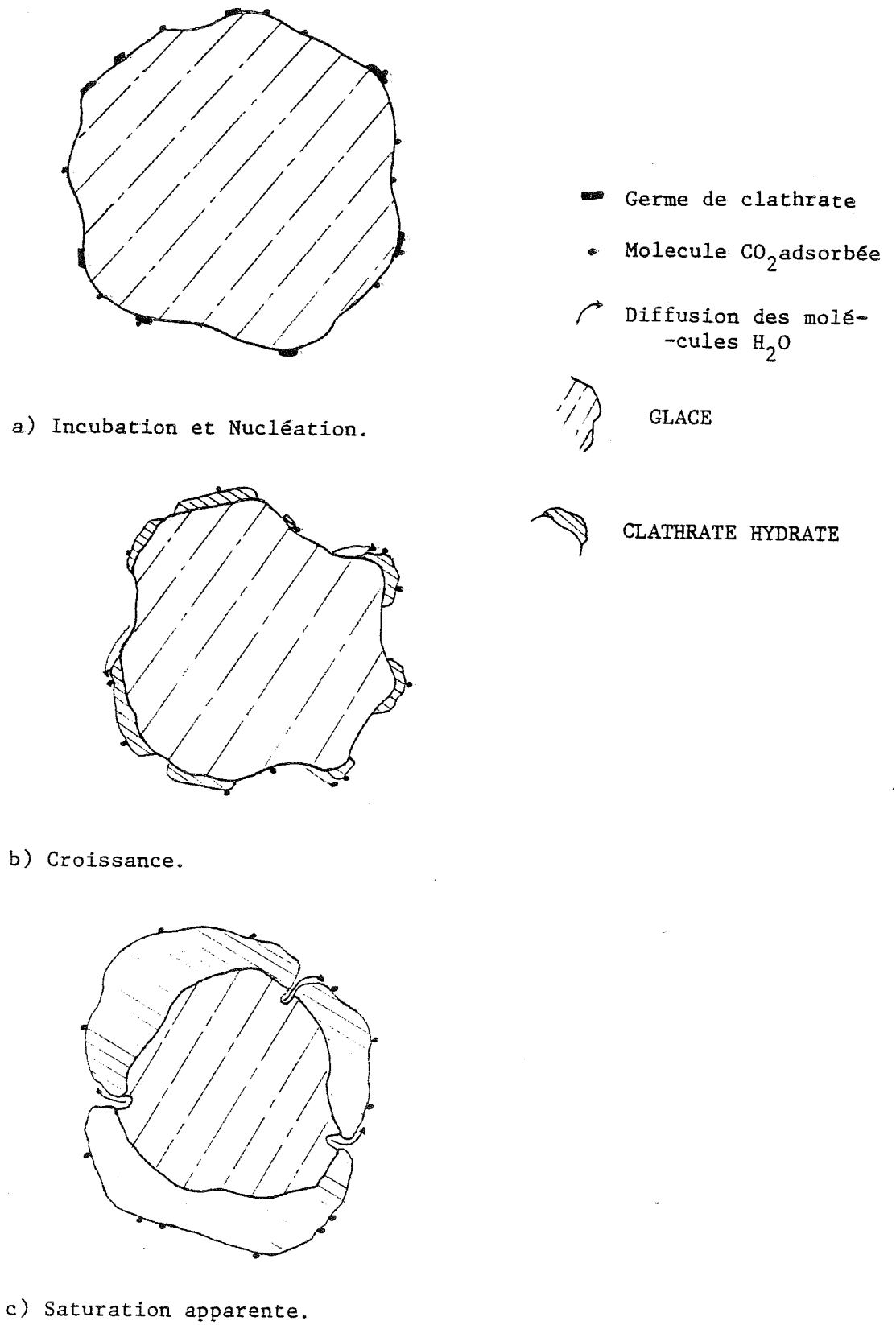


Figure 6.14 : Etapes successives de formation de Clathrate hydrate à partir d'un grain de glace.

La saturation apparente, observée quand une certaine quantité de clathrate s'est formée en surface, correspond à un problème de diffusion plutôt qu'à une transformation complète de l'échantillon en clathrate (avec un faible taux de remplissage des cages).

Le processus de décomposition a été décrit plus en détail précédemment et pourrait être composé de deux mécanismes : la diffusion du gaz à travers le réseau des cages du clathrate et la réorganisation de la structure H_2O en glace. La diffusion très facile des molécules de gaz pose le problème de leur mécanisme de diffusion. En effet, les théories actuelles décrivant les potentiels d'interaction de certaines molécules simples (Ar, Kr, N_2), à l'intérieur de leurs cages prédisent des barrières de potentiel très élevées pour la diffusion [Barrer et Edge (1967)]. Il est cependant probable que la diffusion d'une molécule de gaz d'une cage à l'autre puisse être facilitée par la grande mobilité des molécules d'eau du réseau clathrate, mise en évidence par plusieurs auteurs [Garg et al (1977)].

La principale conséquence de ce mécanisme est un fractionnement important du gaz par rapport à H_2O , ce qui est en opposition avec le mécanisme proposé par Delsemme et al (1952, 1970).

Les mécanismes proposés ici ne sont aussi que des hypothèses basées sur quelques résultats préliminaires. Une étude plus approfondie des différents paramètres devrait permettre d'en tester la validité. D'autres types de mesures (RX, calorimétrie, IR,...) seront cependant indispensables pour confirmer certaines des hypothèses formulées ici.

Cette première étude a été faite exclusivement avec CO_2 et donc avec la structure I.

Son extension à d'autres gaz permettrait d'analyser l'influence de la nature et de la taille des molécules sur les mécanismes de formation des deux types de structure clathrate.

Une extension au domaine des basses et très basses températures permettrait d'étudier l'influence de la température sur les vitesses de formation et de décomposition des clathrates par réaction gaz-glace.

En outre, l'étude de leur formation par condensation simultanée de gaz et d'eau est sans aucun doute le sujet le plus promoteur dans cette gamme de températures. Les très fortes capacités d'adsorption des condensats de glace amorphe ainsi que leur grande instabilité vont dans le sens d'une formation possible même à très basse température.

CHAPITRE VII

LA GLACE ET LES CLATHRATES HYDRATES

EN ASTROPHYSIQUE

INTRODUCTION

Si l'on considère l'abondance cosmique des éléments, on constate que H, O, C et N sont les principaux atomes présents (He et Ne mis à part) [Cameron (1981)]. Il semble donc naturel que des molécules comme H_2O , CH_4 , NH_3 , CO_2 , CO ..., ainsi que leurs hydrates soient présents en bonne quantité.

Du fait des températures basses régnant dans le système solaire extérieur et l'espace interstellaire, la majeure partie de ces molécules se trouvent à l'état condensé sous forme de "glaces".

D'importantes quantités d' H_2O condensé ont été identifiées sur plusieurs types d'objets du système solaire [cf. Klinger (1983)] :

- sur quelques planètes (la Terre, Mars...),
- sur de nombreux satellites glacés (de Jupiter, Saturne et Uranus...),
- dans les anneaux de Saturne,
- sur les particules interplanétaires et astéroïdes,
- et dans les comètes.

Le milieu interstellaire en recèle aussi de grandes quantités condensées sur des poussières [cf. Willner et al (1982)].

Du fait de la grande diversité des conditions physiques (pression, température, abondances relatives...) régnant dans l'espace, une grande partie des différentes formes cristallines et amorphes de H_2O sont susceptibles d'y exister.

- . Les phases haute pression ne peuvent exister que sur les satellites géants (Ganymède, Callisto, Titan..)
- . Les glaces amorphes se formant uniquement à très basses températures (< 135 K) et étant métastables, seuls les petits corps peuvent en receler (noyau des comètes , anneaux, grains interstellaires...).

- . La glace hexagonale I_h , stable à toute température < 273 K et jusqu'à des pressions assez élevées (1 à 2 Kbar), est la forme la plus répandue du système solaire (planètes, satellites.....) ; elle provient soit de la condensation à haute température (> 195 K), soit de la cristallisation de la glace amorphe, en passant par une phase cubique (I_c) métastable entre environ 135 K et 195 K (cf. III.2.).
- . L'existence des clathrates hydrates a été supposée sur plusieurs planètes (Mars...) et satellites (Encelade, Titan) ainsi que dans les comètes (cf. V.6). Cependant, leur prédiction est difficile du fait des nombreux paramètres qui interviennent dans leur formation et leur stabilisation.

Dans ce chapitre on développe les implications possibles des glaces amorphes et des clathrates hydrates dans la physico-chimie des grains interstellaires et dans les processus physiques d'évolution des comètes.

Cette discussion sera basée sur quelques uns des résultats présentés au chapitre IV.3 (Condensats amorphes) et au chapitre VI (Clathrates hydrates).

VII.1 PHYSICO-CHIMIE DES GRAINS INTERSTELLAIRES

1.1 H₂O dans le milieu interstellaire

Les premières observations d'une bande d'absorption infrarouge à 3,1 μm (3250 cm^{-1}), attribuées à H₂O solide, datent de 1968 [Gillet et al (1968), Johnson (1968)]. Depuis, les spectres d'un grand nombre de sources infrarouges ont montré une caractéristique d'absorption très marquée à cette longueur d'onde [cf. Greenberg et al (1983), Willner et al (1982)].

La présence d'eau à l'état de glace dans l'espace a été confirmée par la détection des bandes à 6,0 μm [Soifer et al (1981)] et 45 μm [Papoular et al (1978), Erickson et al (1981)]. En outre, une bande d'absorption à 9,7 μm attribuée à des particules de silicates, est observée systématiquement lorsque la bande à 3,1 μm est présente [Merril et al (1976)]. Ces particules sont généralement considérées comme les noyaux de condensation des grains interstellaires.

La structure amorphe de la glace condensée sur ces particules a été mise en évidence pour la première fois par Léger et al (1979, 1983) en comparant les bandes d'absorption à 3 μm de la source infrarouge BN aux spectres d'une glace de structure cubique Ic et d'une glace amorphe condensée à 77 K (cf. III.2).

Aucune distribution de taille de grain ne permet d'ajuster le spectre de la glace cristalline. Par contre, un accord correct est obtenu pour la glace amorphe avec une taille maximale de 1,2 μ , la décroissance lente de la branche des grandes longueurs d'ondes étant interprétée par la présence de NH₃.

Hagen et al (1983 b) ont confirmé la présence de glace amorphe mais avec des tailles de grains beaucoup plus faibles ($\sim 0,25\text{ }\mu$). Ils ont, en outre, montré que la largeur et la position de cette bande d'absorption sont fortement dépendantes de la température maximale subie par la glace. Cette propriété a été utilisée pour interpréter certaines différences observées dans la branche haute fréquence [Hagen et al (1983)]. D'un autre côté, l'épaule souvent observé dans la branche basse fréquence de cette bande d'absorption a été interprétée comme provenant de la vibration d'élongation de la liaison CH d'autres molécules, H₂CO en particulier, présentes dans le manteau de glaces.

L'importance de la bande à 3,1 μm montre qu'une forte proportion de glace H₂O est présente dans un certain nombre de nuages moléculaires. Cependant, les modèles prévoient des compositions plus complexes incluant des molécules comme H₂O, NH₃, N₂, O₂, CO, CO₂, H₂CO et CH₄ principalement. [d'Hendecourt et al (1985)].

Comme les grains interstellaires sont à des températures de l'ordre de 10 K, toutes ces molécules se trouvent gelées sous la forme d'un mélange de glaces.

La synthèse moléculaire dans l'espace est généralement séparée en réactions en phase gazeuse et en réactions à la surface des grains [cf. Watson (1976)]. Un certain nombre de processus d'accrétion et de désorption ont été proposés pour faire le lien entre ces deux types de réactions et pour pouvoir interpréter les abondances des molécules observées dans le milieu interstellaire [d'Hendecourt et al (1985), Léger et al (1985)].

La seule molécule dont la formation à la surface des grains est généralement acceptée est l'hydrogène moléculaire H_2 . En effet, la synthèse de cette molécule est extrêmement lente en phase gazeuse car elle nécessite un troisième corps pour dissiper l'énergie de la réaction. Par contre, la combinaison de deux atomes d'hydrogène est facilitée lorsque ceux-ci se trouvent adsorbés et mobiles à la surface d'un grain.

De la même manière, la réaction entre un atome d'hydrogène et des atomes, radicaux ou molécules adsorbées à la surface d'un grain est très probable. [Leitch-Devlin et Williams (1984), Jones et Williams (1984), d'Hendecourt et al (1985)].

Par contre, les réactions plus complexes faisant intervenir des éléments plus lourds sont très controversées. Cependant, l'équipe d'astrophysique expérimentale de J.M. Greenberg a montré depuis quelques années qu'une chimie assez complexe peut exister en phase solide lorsque les grains sont soumis à un rayonnement U.V. [cf. d'Hendecourt et al (1985, 1986)]. L'irradiation des glaces par les vents stellaires et les rayons cosmiques semblent aussi être un mécanisme efficace de synthèse moléculaire en phase solide [Bibring et Rocard (1984), Rocard (1986)].

Dans les paragraphes suivants on expose les conséquences d'une structure poreuse du manteau de glace sur certains aspects de la physico-chimie des grains interstellaires.

1.2 Synthèse de l'hydrogène moléculaire

Pour une densité donnée d'hydrogène atomique et de grains, la vitesse de formation de l'hydrogène moléculaire dépend de plusieurs mécanismes successifs :

- l'adsorption des atomes d'hydrogène à la surface du grain
- leur diffusion à la surface jusqu'à rencontre d'un second atome
- la combinaison de ces deux atomes
- la désorption de la molécule H_2 synthétisée

Plusieurs auteurs ont calculé le taux de réaction dans le cas d'une adsorption physique sur une surface cristalline parfaite ou avec quelques défauts plus énergétiques.

Une conversion pratiquement complète des atomes d'hydrogène en molécules est obtenue à cause de leur très grande mobilité à la surface du grain. En effet, le temps nécessaire à un atome d'hydrogène pour parcourir la totalité de la surface d'un grain cristallin, est nettement inférieur à son temps de résidence, il a donc toutes les chances de rencontrer un second atome avant d'être désorbé [Hollenbach et Salpeter (1970, 1971), Lee (1972)].

Par contre, pour une surface amorphe, Smoluchowski (1983) conclut à un taux de réaction inférieur de plusieurs ordres de grandeurs à celui calculé sur une surface cristalline. Cet effet serait dû à une très forte réduction de la mobilité des atomes d'hydrogène à la surface d'un solide amorphe.

Ainsi, d'après Smoluchowski, en tenant compte de la structure amorphe des grains interstellaires, il deviendrait très difficile d'expliquer la forte concentration de molécules d'hydrogène présente dans l'espace sans supposer une densité d'atomes d'hydrogène largement supérieure à celles observées [cf. Carruthers (1970)].

Il est peut-être possible de concilier la structure amorphe des grains interstellaires avec le taux de production élevé de l'hydrogène moléculaire en considérant un manteau de glace extrêmement poreux.

En effet, les très basses températures et les très faibles vitesses de condensation des grains interstellaires sont les conditions idéales pour la formation d'agrégats amorphes.

L'étude d'agrégats de ce type, mais condensés dans des conditions moins parfaites ($T = 77\text{ K}$) a mis en évidence leur structure poreuse et leur très forte surface spécifique (cf. IV. 3).

Si l'on extrapole ces résultats aux conditions de condensation des grains interstellaires, on peut espérer atteindre des surfaces spécifiques supérieures à $500 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface développée par un grain sphérique de $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ de rayon est alors au moins 15 fois plus faible que pour un agrégat formé avec la même quantité de glace. Cette augmentation de surface ne favorise pas la rencontre de deux atomes d'hydrogène.

Par contre, l'importante porosité et microporosité de ces agrégats augmente considérablement le temps de résidence des atomes adsorbés, et ceci pour deux raisons : Tout d'abord l'énergie d'adsorption d'un atome dans un micropore peut atteindre jusqu'à deux ou trois fois sa valeur sur une surface libre [Greig et Sing (1982) p. 107]. Si l'on considère une augmentation du potentiel d'adsorption de l'ordre de 50 %, le temps de résidence d'un atome d'hydrogène est déjà multiplié par un facteur supérieur à 10^6 à 15 K. [avec une énergie d'adsorption $E_a/k \sim 400 \text{ K}$, Hollenbach et Salpeter (1970)].

En outre, un atome adsorbé au fond d'un pore a une probabilité très faible, et même parfois nulle de s'échapper directement à cause de l'étroitesse et de la tortuosité des pores (cf. photo p. 177). L'atome est alors obligé de progresser par adsorption-désorptions successives ou par diffusion à la surface des pores.

Ces deux processus de diffusion étant très lents du fait des énergies d'adsorption élevées, le temps de résidence total d'un atome sur un agrégat est d'au moins 6 ou 7 ordres de grandeur supérieur au temps de résidence sur un grain cristallin de forme régulière. Par conséquent, le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés sera d'autant plus grand.

La très forte concentration d'atomes d'hydrogène à la surface augmentera alors considérablement leur probabilité de rencontre et de réaction malgré des temps de diffusion plus longs. En outre, la probabilité de réaction directe entre un atome adsorbé et un atome rencontrant le grain sera aussi plus grande.

Cependant, les molécules H_2 auront les mêmes difficultés à s'échapper de l'agrégat, et une forte adsorption de l'hydrogène moléculaire aura aussi lieu.

Les résultats expérimentaux de Lee (1972) sur l'adsorption de H_2 sur H_2O à très basse température confirment le point de vue développé ici, bien qu'une interprétation totalement différente en ait été donnée par leur auteur.

En effet, Lee a mesuré les énergies d'adsorption de H_2 à partir des vitesses de désorption pour différents recouvrements de la surface, et a trouvé des valeurs de 7,15 KJ/mol pour la première monocouche, de 5,4 KJ/mol vers 9 monocouches et égales à l'énergie de sublimation de H_2 solide vers 50 monocouches [cf. Lee (1972 a) fig. 1]. Il faut noter qu'une énergie d'adsorption aussi élevée pour près de 10 couches atomiques d'hydrogène est particulièrement surprenante car une valeur plus faible est généralement atteinte dès la seconde couche.

Par contre, si l'on considère que son échantillon de glace condensé à 12 K possède une structure poreuse, il faut alors diviser les recouvrements tirés de la surface du substrat par un facteur pouvant aller de 10 à 100 suivant l'épaisseur de son échantillon (?). La courbe donnée par Lee (1972) (figure 1) représente alors la distribution des énergies des sites d'adsorption à la surface de l'échantillon plutôt qu'une distribution en fonction du nombre de couches. Les fortes valeurs aux bas recouvrements correspondraient à l'énergie d'adsorption dans les pores les plus étroits. La température T_m définie dans cet article comme la température en-dessous de laquelle une monocouche de H_2 se forme ne correspondrait qu'à une occupation complète des sites les plus énergétiques.

La présence de ces sites d'adsorption très énergétiques peut favoriser une formation de l'hydrogène moléculaire même à des températures proches de 20 K car les temps de résidence des atomes, et donc leur concentration, sont encore importants à cette température.

Des mesures d'adsorption de H_2 dans cette gamme de température sont nécessaires pour évaluer correctement la distribution d'énergie de ces sites en fonction des conditions de condensation des molécules d'eau.

La connaissance de l'occupation de ces sites en fonction de la température est indispensable pour pouvoir calculer le taux de formation de l'hydrogène moléculaire. De plus, il sera nécessaire de tenir compte de "l'empoisonnement" de ces sites par H_2 ou par d'autres molécules très volatiles comme He ou Ne. Il faut noter que l'importance de l'adsorption de H_2 sur le taux de condensation et sur le taux de combinaison de l'hydrogène atomique a déjà été mise en évidence par Brackmann et Fite (1961), Marengo et al (1972) et Schutte et al (1976).

D'un autre côté, la forte capacité d'adsorption de l'hydrogène par certains solides moléculaires comme H_2O et CO_2 a été observée par quelques auteurs jusqu'à des températures de l'ordre de 20 K [Yuferov et al (1967, 1970), Hunt et al (1962] (cf. III.3). Ces résultats sont à mettre en opposition avec les très faibles adsorptions de H_2 mesurées par Lee et al (1971, 1972) au-dessus de 4 K sur un substrat de cuivre.

En conclusion, la structure poreuse des condensats de glace amorphe semble concilier la structure amorphe observée pour les grains interstellaires et les fortes quantités d'hydrogène moléculaire présents dans certaines régions de l'espace.

De même, l'hydrogénation des atomes tels que C, O et N pourrait être facilitée par la très forte concentration d'atomes d'hydrogène adsorbés à la surface.

1.3 Condensation et évolution

La condensation des molécules à la surface d'un grain interstellaire dépend principalement de la température et de la composition moléculaire du gaz. La connaissance de la composition de ce manteau de glaces est indispensable pour la compréhension de l'évolution chimique et physique des grains interstellaires.

Si, l'on considère que la condensation d'un type de molécule a lieu uniquement lorsque sa pression partielle est supérieure ou égale à la pression d'équilibre de la phase condensée à la température considérée, on obtient des grains composés uniquement des molécules condensables, les molécules considérées comme volatiles à cette température étant absentes.

De plus, si la température est abaissée progressivement, on devrait obtenir la condensation successive des principales molécules (H_2O puis NH_3 , CO_2 , CH_4 ,...).

Si, l'on considère maintenant que H_2O forme un agrégat microporeux, on peut prévoir que la condensation des autres molécules interviendra à des températures plus élevées à cause des fortes énergies d'adsorption. La composition du manteau de glace en fonction de la température en sera alors modifiée.

En outre, la condensation simultanée de H_2O et de molécules plus volatiles peut conduire à leur occlusion. Ce phénomène est peut-être très important, malheureusement aucune mesure directe n'en a été faite jusqu'à présent.

La forte instabilité des condensats amorphes est un autre aspect pouvant avoir une influence importante sur l'évolution des grains interstellaires. Cette instabilité a été mise en évidence avec des échantillons condensés à 77 K (chapitre IV.3). Pour la glace condensée à très basse température, Ghormley (1968) a observé une libération de chaleur lorsque des échantillons, préparés à 20 K, sont réchauffés progressivement. Cet effet exothermique a été attribué à une forte diminution de la surface spécifique et donc à une importante mobilité des molécules d'eau en surface. Cependant, l'évolution de ces condensats et leur stabilité à très basse température sont encore très mal connues ; il est donc difficile, pour l'instant, de déterminer l'état d'équilibre de ces condensats à 15 K par exemple. Néanmoins, on peut prévoir que les grandes quantités d'énergie stockées dans ces condensats sous forme d'énergie de surface peuvent jouer un rôle important dans la mobilité des molécules même à très basse température. Si l'on considère en plus le grand nombre de molécules situées en surface dans ces condensats poreux, il devient possible d'envisager qu'un certain nombre de réactions, autres que l'hydrogénation, puissent avoir lieu dans les grains interstellaires sous l'effet d'un léger réchauffement.

Une autre conséquence possible de l'instabilité "potentielle" des condensats amorphes, pourrait être une favorisation de la diffusion de radicaux figés dans la glace. En effet, le réchauffement de mélanges de glaces irradiés (U.V.) à 12 K conduit à une explosion vers 27 K [d'Hendecourt (1984)].

Ce mécanisme de désorption des grains interstellaires par explosion chimique, initié par un échauffement local lié à des collisions grain-grain ou à l'impact de rayons cosmiques, est supposé jouer un rôle dans le retour des molécules vers la phase gazeuse [d'Hendecourt (1984)].

Les importantes vitesses de réaction impliquées dans ce mécanisme ne peuvent s'expliquer que par une très forte augmentation de la mobilité des radicaux libres, un des facteurs facilitant cette diffusion pouvant être une mobilité importante des molécules composant la matrice de glaces.

D'un autre côté, le mécanisme d'évaporation classique pourrait aussi être favorisé du fait qu'un grand nombre de molécules à la surface de ces condensats ramifiés possèdent des "énergies d'adsorption" plus faibles que pour un manteau de glace possédant une "surface lisse".

Cependant, pour que ces effets soient effectifs il ne faudrait pas que ces processus conduisent à une destruction du reste de la structure en agrégat, ce qui reste encore à quantifier.

Un dernier aspect de ces condensats amorphes concerne leur spectre infrarouge. Hagen et al (1981) ont montré qu'une évolution irréversible du spectre IR d'une glace amorphe condensée à 10 K intervient dès 25 K. Ce phénomène peut être mis en parallèle avec l'évolution thermique observée par Ghormley (1968) et avec l'évolution de la surface spécifique. Il serait donc intéressant de vérifier s'il existe un lien entre le spectre IR, la structure et la stabilité de la glace condensée à très basse température.

Une caractérisation thermodynamique et cristallographique des condensats formés à très basse température devient indispensable pour quantifier ces différents phénomènes.

VII.2 L'EVOLUTION DES COMETES

2.1 Les modèles d'évolution des comètes

Un des principaux intérêts de l'étude des comètes vient du fait qu'elles sont probablement les objets les plus primitifs du système solaire. En effet, leur très petite taille et de leur éloignement du soleil a pu permettre la conservation des substances volatiles, solidifiées à l'état de glaces, qui les composent en grande partie (~ 60 %). Les noyaux cométaires constituent alors des témoins privilégiés des conditions ayant existé durant la formation du système solaire.

L'étude des phénomènes cométaires devrait permettre de déduire la structure et la composition actuelle et initiale du noyau et de remonter ainsi aux conditions de sa formation.

Les théories sur l'origine des comètes peuvent être classées en deux catégories. La première suppose que les comètes se sont formées à partir de grains interstellaires et la seconde considère que la formation des comètes est liée à l'évolution de la nébuleuse solaire primitive. Actuellement, la question est encore ouverte, chaque théorie ayant des arguments très forts mais très différents [cf. Fernandez et Jockers (1983)].

Malgré cette divergence sur leur origine, il semble établi que les comètes se sont formées à des températures inférieures à 100 K [A'Hearn et Feldman (1985), Yamamoto et al (1983, 1985)].

Le principal problème de l'étude du noyau est sa grande difficulté d'observation liée à sa petite taille (quelques kilomètres) et à la coma de gaz qui l'entoure. Seules des observations très rapprochées (du type Giotto) ou des prélèvements d'échantillons cométaires peuvent permettre d'accéder à des informations directes sur le noyau.

L'étude de la coma et des queues de poussières et de gaz ionisés peuvent déjà fournir un certain nombre d'information sur la composition des comètes. Cependant, une bonne connaissance des phénomènes de photodissociation et d'ionisation est nécessaire pour pouvoir remonter aux molécules de gaz (molécules mères) libérées par le noyau.

Une fois ces molécules connues et leurs productions calculées, il devient indispensable de connaître les mécanismes physiques de dégazage du noyau pour pouvoir remonter à sa composition et à sa structure.

Pour cela, plusieurs modèles d'évolution des comètes ont été élaborés par différents auteurs. Le modèle du "conglomérat gelé" [Whipple (1951)], dans lequel le noyau est composé d'un mélange de gaz gelés (glaces) et de particules solides, est pratiquement toujours à la base de ces modèles d'évolution.

Cependant, pour simplifier les calculs, les modèles actuels d'évolution thermique des comètes ne considèrent qu'une boule de glace H_2O pure soumise au rayonnement solaire. Les différents mécanismes de dissipation de cette énergie pris en compte habituellement sont : le rayonnement, la sublimation de la glace et la conduction de la chaleur vers l'intérieur du noyau.

Patashnick et al (1974), Klinger (1980, 1981) et Smoluchowski (1981) ont montré le rôle important que peut jouer la glace amorphe dans le bilan thermique d'une comète. En particulier, la transition de phase amorphe-cubique peut être une source d'énergie interne très importante, pouvant probablement expliquer certaines explosions (outburst) à la surface du noyau. Des modèles tenant compte de la chaleur de changement de phase et des différences de conductibilités thermiques entre les phases cristallines et la phase amorphe sont en cours de développement [Klinger (1985), Herman (1984)]. L'effet d'une porosité (macroscopique) du noyau sur la conductivité a aussi été discutée par Smoluchowski (1981, 1985).

L'étude de l'évolution thermique d'un noyau de glace pure permet une première approche des conditions de température d'un noyau du type "conglomérat gelé". Ces conditions de température sont indispensables à la compréhension des processus physiques conduisant au dégazage de H_2O et des autres substances volatiles.

Actuellement, seuls des arguments qualitatifs ont été avancés pour tenter d'interpréter les quantités et les proportions de gaz produites par les différentes comètes tout au long de leur trajectoire. Les clathrates hydrates ont tout d'abord été introduits par Delsemme et Swings (1952) pour interpréter le dégazage simultané de H_2O et des gaz plus volatils. Plusieurs auteurs ont repris cette idée avec différentes variantes [Houpié et al (1984)].

Depuis quelques années un intérêt croissant est porté aux processus physiques d'évolution des condensats mixtes de gaz et de glace [Klinger et al (1985), Bar Nun et al (1985), Mayer et Pletzer (1986), Schmitt et al (1986)] car ils sont probablement une des clefs des mécanismes de dégazage des comètes. Une bonne connaissance de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques pouvant intervenir lors du réchauffement du noyau permettrait de développer une nouvelle génération de modèles d'évolution des comètes.

Une première approche des différents mécanismes pouvant influencer sur le dégazage du noyau est faite dans le paragraphe qui suit.

2.2. Les processus physiques d'évolution du noyau

Pour expliquer le dégazage simultané de substances ayant des tensions de vapeur très différentes, Delsemme et Swings (1952) ont supposé l'existence de grandes quantités de clathrates hydrates dans le noyau des comètes. De plus, le mécanisme permettant la désorption des gaz emprisonnés dans les cages est supposé être la sublimation des molécules d'eau de la structure clathrate [Delsemme et Miller (1970 c)]. Ce mécanisme devrait normalement conduire à un rapport du flux des éléments composant la structure H_2O du clathrate (O, H) sur le flux des éléments composants le gaz (C, O pour CO_2) supérieur ou égal au rapport du clathrate (~ 6 pour CO_2) (Cf. V.2).

Récemment, un rapport O/C proche de 2 a été mesuré pour la comète Kohoutek (1973 XII) à 0,43 A.U [Opal et Carruthers (1977)] et un rapport $H_2O/CO \sim 3$ a été tiré d'observations UV de la comète West [Wyckoff (1982)]. Ces observations sont en contradiction avec le modèle proposé par Delsemme et Swings.

Néanmoins, les résultats obtenus ici sur la décomposition des clathrates hydrates montrent qu'une perte partielle des molécules de gaz ne conduit pas à la sublimation du réseau clathrate mais plutôt à sa réorganisation (cf. VI.2). Il est donc possible d'obtenir des rapports H_2O /gaz inférieurs à 6 en phase gazeuse avec un modèle de comète de "type clathrate".

D'un autre côté, ce résultat signifie aussi qu'il devient impossible de prédire l'existence des clathrates dans les comètes, directement à partir de leurs productions de gaz.

Une autre explication possible du dégazage simultané des gaz de volatilités très différentes peut être qu'une évaporation sélective a lieu à différentes profondeurs le long d'un profil de température [Klinger (1985)]. En effet, si l'on considère une structure peu dense pour les comètes avec une fraction d'espace vide supérieur à 0,6 [Greenberg (1986)], les gaz provenant des couches les plus profondes ont alors la possibilité de diffuser vers la surface.

Cependant, pour pouvoir prédire le dégazage des comètes avec ce type de modèle, il est nécessaire de connaître les propriétés thermiques de la glace et des gaz (conductibilité et capacité calorifique) ainsi que les processus de désorption et d'évolution des condensats mixtes de glaces (H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 , $CO...$). En effet, il est maintenant clair que l'évaporation de ces mélanges de glaces ne suit pas les lois d'évaporation classiques des substances pures du fait de l'existence de plusieurs phénomènes conduisant à différents types d'occlusions ou de désorptions des gaz par une matrice de glace H_2O .

A la suite des travaux de Ghormley (1967, 1968), et parallèlement à ceux de Herman (1984) l'étude des condensats amorphe entreprise dans ce travail est un pas supplémentaire permettant de se faire une idée des différents phénomènes pouvant avoir lieu au cours de l'évolution thermique du noyau des comètes.

En effet, si l'on considère le fait que H_2O est le principal constituant volatil des comètes (~80 %), il semble évident que la structure et les propriétés de la glace H_2O auront une influence importante, si ce n'est déterminante, sur l'évolution des glaces cométaires.

Parmi les facteurs déterminant la structure et la composition des glaces cométaires, l'origine et les conditions de température lors de la formation des comètes sont, sans doute, les plus importants. En effet, suivant que l'on considère une origine interstellaire ou une formation liée à la nébuleuse solaire primitive, les processus physiques mis en jeu durant la phase de formation des comètes sont assez différents.

Dans le cas d'une formation à partir de grains interstellaires, la composition dépendra de la composition initiale des grains et du cycle thermique subi lors de leur agrégation en comètes. Suivant la température atteinte, une partie des gaz volatils pourra s'évaporer, cependant qu'une autre partie pourrait rester occlue dans la matrice de glace même à des températures nettement supérieures à leur température d'évaporation (cf. IV. 3.3.2).

Dans l'hypothèse d'une condensation à partir de la nébuleuse primitive, la composition initiale des comètes dépendra des conditions prévalant durant les phases de condensation des glaces et d'agrégation de ces particules.

Bien qu'aucune étude de l'influence de la température sur la composition des glaces condensées à partir d'un mélange de gaz n'ait été entreprise à ce jour, certaines conséquences peuvent être déduites à partir des propriétés des condensats de glace amorphe (cf. IV.3).

Tout d'abord, les quantités de gaz volatils (comme CO , CH_4 , N_2 ...) ayant disparu de la phase gazeuse à une température donnée seront beaucoup plus importantes si l'on considère leur adsorption à la surface d'agrégats extrêmement poreux et de grande surface spécifique (formés par les glaces les moins volatiles, H_2O principalement) que si l'on considère que leur condensation est régie par l'équation de Clausius-Clapeyron (condensation classique des corps purs, cf. Yamamoto et al (1983, 1985)).

Deuxièmement, la dépendance avec la température de ces quantités de gaz condensés sera probablement modifiée par l'évolution de la structure et de la surface spécifique des agrégats de glace (cf. IV. 3.3.1).

Des expériences permettant de déterminer la structure et la stabilité des agrégats de glace en fonction de la température de formation sont nécessaires pour quantifier ces effets.

La principale conséquence de ces différentes théories de l'origine des comètes est que leur mode de formation ainsi que la température maximale atteinte durant cette étape influenceront sur certains des phénomènes ayant lieu au cours de l'évolution thermique.

Dans la suite, on se propose de décrire à partir des connaissances actuelles, les différents processus d'évolution des glaces cométaires susceptibles d'avoir lieu au cours de l'histoire thermique d'une comète. Pour cela on considérera ici que sa température initiale est de l'ordre de 10 K (nuage de Oort) et qu'un réchauffement a lieu progressivement lors de sa pénétration et de son séjour à l'intérieur du système solaire.

Dans un premier temps pour simplifier la description on ne considère qu'un volume réduit de glace cométaire situé à une profondeur donnée. Son réchauffement n'est donc dû qu'à la diffusion d'une partie de l'énergie solaire atteignant la surface.

Les premiers phénomènes ayant lieu sont probablement une évaporation des gaz les plus volatiles ainsi qu'une forte évolution de la structure poreuse de la glace favorisant encore cette désorption (diminution de la surface spécifique, libération de chaleur) mais permettant du même coup l'occlusion d'une partie de ces gaz dans une matrice de glace.

Les molécules évaporées à l'intérieur de la porosité macroscopique de la glace (>60 % du volume) ont alors la possibilité soit de diffuser vers la surface et de contribuer ainsi au dégazage, soit de diffuser vers des zones plus froides et de se recondenser (on rappelle que le terme "poreux" est employé ici pour des pores de taille variant de l'Angström à environ 1000 Å, le terme "porosité macroscopique" étant utilisé au-delà de cette valeur).

Parallèlement à cette désorption, il est possible qu'une libération de radicaux, éventuellement figés dans la glace avant l'agrégation de la comète, puisse avoir lieu. Leur recombinaison peut être une source de chaleur interne supplémentaire [cf. d'Hendecourt (1984)] et contribuer ainsi à accélérer cette première phase de désorption.

Du point de vue des origines possibles des "outburst" il est intéressant de noter que l'évaporation rapide de 3 % des glaces (une partie du CO exemple) dans une macroporosité de 80 % suffirait à produire une pression pouvant atteindre 1 bar vers 80 K. La diffusion des gaz et la pression d'équilibre du CO solide sont les deux facteurs pouvant limiter cette pression.

Après cette première phase d'évolution et lorsque la température atteint environ 120 K une importante désorption qui semble liée à la cristallisation de la phase cubique, apparaît [Cf. Bar-Nun et al. (1985)].

Ce changement de phase fortement exothermique libère 90 J par gramme de glace. De plus, une augmentation de la conductibilité thermique d'un facteur 10 environ accompagne cette recristallisation. La conjugaison de ces deux derniers effets est sans doute à la base de plusieurs phénomènes tels que certaines explosions (outburst), les variations d'éclat et leur asymétrie ou encore les comportements très différents d'une comète à l'autre [cf. Klinger (1980, 1981), Smoluchowski (1981)].

La désorption brutale d'une grande quantité de gaz à ce même instant peut encore accentuer cette transition dans les propriétés thermiques du noyau. En effet, l'occupation par un gaz des espaces vides (~ 60 % du volume) présents entre les particules de glace augmente encore considérablement la conductibilité thermique de ce matériau poreux [Smoluchowski (1985)].

Une troisième étape importante de l'évolution des condensats de glace est la possibilité d'une décomposition de clathrate vers 180 K comme supposée par Herman (1984) sur la base de l'observation expérimentale d'un dégazage simultané de gaz et de H_2O autour de cette température. Cette hypothèse reste encore à vérifier. Cependant, quel qu'en soit le mécanisme un troisième dégazage a bien lieu à cette température.

Le principal problème de l'existence des clathrates dans les comètes est celui de leur formation. Actuellement, deux processus de formation très différents semblent pouvoir justifier leur présence.

Tout d'abord la formation de clathrates par cristallisation du condensat mixte de glace est une possibilité qui ne peut pas encore être affirmée mais qui semble probable à partir de températures de l'ordre de 100 K. Une partie de l'énergie nécessaire à leur formation pourrait être tirée de l'instabilité des condensats amorphes.

En outre, il est indispensable de noter que la cristallisation en phase cubique suggérée pour l'étape précédente pourrait, en fait, être supplantée par la cristallisation de la structure clathrate dans le cas d'un condensat mixte. Cette hypothèse résoudrait du même coup le problème de la formation des clathrates dans les comètes, sujet resté jusqu'ici sous silence !

Un second processus de formation des clathrates peut être la réaction directe gaz-glace, lorsque certains corps comme CO ou CH_4 se retrouvent à l'état gazeux sous pression suffisante. Leur vitesse de formation à basse température (<100 K) n'est pas connue mais nos résultats laissent présager que de grandes quantités peuvent être formées au cours des révolutions successives des comètes et ceci contrairement aux calculs de Lunine et al (1985) basés sur les résultats de Barrer et al (1962, 1967). En effet, une conversion à 60 % de la glace en clathrate est obtenue après seulement quelques jours à 190 K pour des grains de l'ordre de 10 microns (cf. VI. 1).

Pour résumer, les condensats mixtes de glace situés en profondeur libèrent leurs gaz en plusieurs étapes dépendant principalement du gaz et de la température. Il s'ensuit qu'un certain nombre de fronts de dégazage se propageront à l'intérieur d'une comète soumise à un gradient de température, la diffusion vers la surface des gaz produits par ces différentes sources étant facilitée par la structure poreuse du noyau des comètes.

En surface le problème est apparemment plus simple car la glace soumise au rayonnement peut s'évaporer librement et évacuer ainsi une importante partie de l'énergie reçue par la surface de la comète, une partie de l'énergie restante diffusant vers l'intérieur.

Mis à part, la possibilité d'éjection de particules de glace, le principal mécanisme d'érosion de la surface à toutes températures est la sublimation directe de H_2O libérant du même coup la fraction de gaz volatiles "occlue" dans la matrice de glace. Il faut préciser que l'on utilise ici le terme "occlu" dans son sens large, c'est-à-dire, comprenant aussi bien les clathrates hydrates que l'isolation de molécules de gaz dans une matrice de glace amorphe ou cristalline. Cependant, ces différents types d'occlusions ne doivent pas être confondues car leurs propriétés physiques sont totalement distinctes.

L'évaporation des gaz plus volatiles comme CO_2 ou CO ne peut gouverner l'érosion de la surface que s'ils représentent une proportion importante de la phase volatile (probablement > 30 ou 40%) ce qui semble être le cas dans aucune comète.

En conclusion, H_2O provient exclusivement de la sublimation dans la couche de surface alors que la production des gaz plus volatiles peut avoir plusieurs contributions à différentes profondeurs : gaz occlus désorbés lors de l'évaporation de H_2O en surface, décomposition des clathrates hydrates, expulsion de gaz lors de cristallisations de H_2O , désorption et sublimation.

Pour modéliser le dégazage global d'une comète, il sera donc nécessaire de mieux connaître les différents processus d'évolution des glaces cométaires et leurs comportements thermiques ; ces deux aspects étant étroitement liés par la température. De plus, il sera nécessaire de modéliser la diffusion des gaz dans un milieu poreux soumis à des gradients de température et de pression pour pouvoir calculer la contribution des zones profondes de la comète.

VII.3 CONCLUSION

Le but de tout ce travail, qui se veut préliminaire au niveau des implications astrophysiques, est une étude fondamentale de la physique de quelques-unes des formes basse pression de la glace H_2O (Amorphe, cristalline et clathrate hydrate) et de leurs interactions avec quelques gaz (Ar , N_2 , CO_2) dans une gamme de température allant de 77 K à 235 K.

La connaissance de la structure et de la dynamique de ces différentes formes de glaces et de leurs mécanismes d'évolution nous semble être l'étape indispensable avant d'aborder les problèmes plus complexes liés aux condensats mixtes de glaces.

Ce type d'approche semble particulièrement justifié pour les corps où H_2O est le constituant majoritaire (comètes, grains interstellaires), car les propriétés de la glace H_2O pure conditionnent très certainement la plupart des propriétés de mélanges de glace riches en H_2O . Son intérêt est encore plus net quand on constate les comportements particuliers et inattendus de la glace H_2O mis en évidence dans ce travail.

L'approfondissement de ce type d'étude ainsi que son extension aux plus basses températures (~ 10 K) et à certains gaz d'intérêt astrophysique (H_2 , CO , CH_4 , NH_3 , ...) semble indispensable pour résoudre les nombreux problèmes soulevés par la structure poreuse de la glace amorphe et par la formation des clathrates hydrates.

En particulier, on peut formuler ici deux importantes questions dont les réponses pourront avoir d'importantes conséquences sur la physico-chimie des grains interstellaires et des comètes.

- . Quelle est la stabilité à très basse température de la structure microporeuse de la glace amorphe ?
- . La transition amorphe-cubique a-t-elle lieu dans les condensats mixtes ? N'est-elle pas remplacée par une cristallisation directe en clathrate hydrate ?

Ces connaissances de base du "matériaux glace" devrait permettre d'entreprendre et d'interpréter des expériences plus proches des problèmes astrophysiques liés aux glaces extraterrestres. Pour exemple, on peut citer quelques grands thèmes comme la composition de mélanges de glaces (H_2O : CO CO_2 : ...) en fonction de leur température de condensation, leur évolution thermique, l'influence de la structure poreuse sur la synthèse moléculaire, etc...

En ce qui concerne la physique du noyau des comètes, nos études sont principalement orientées vers la compréhension des différents processus de dégazage et la mesure de leurs constantes de temps. On devrait ainsi pouvoir remonter à la structure et à la composition des comètes par deux voies indépendantes : d'une part, en interprétant les productions de gaz, déduites des observations à l'aide de la modélisation conjointe du comportement thermique et des processus de désorption de la matière cométaire, d'autre part, en simulant expérimentalement les conditions de formation des comètes.

De plus, une nouvelle voie très prometteuse devrait voir le jour d'ici une dizaine d'années avec les missions de prélèvement d'échantillon cométaires (projet CNSR de l'E.S.A.). Une exploitation complète des informations contenues dans ces carottes doit passer par une analyse cristallographique et microscopique de la phase volatile, car la très grande sensibilité des glaces en fait des témoins privilégiés des conditions de condensation et de l'histoire thermique de la matière cométaire.

La confrontation de ces différentes approches devrait permettre de tester les différentes théories de l'origine des comètes.

D'un autre côté, certains des aspects de la physico-chimie des grains interstellaires ne constituent en fait qu'une extension à très basse température des problèmes de composition et d'évolution des comètes. L'écart est peut-être encore plus faible si la théorie de la formation des comètes à partir de grains interstellaires se trouvait confirmée.

Les études en parallèle de ces deux sujets se révèlent donc complémentaires et convergentes.

Pour conclure, ce type d'études expérimentales peut s'appliquer à d'autres domaines de la planétologie comme les processus dynamiques des particules de glace constituent les anneaux de Saturne, les calottes polaires et le pergélisol de Mars ou encore les mécanismes de formation et d'évolution des petits satellites glacés.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

"Adsorption physique des gaz" par Young D.M. et Crowell A.D., Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires. P.U.F. (1967).

"Adsorption, Surface Area and Porosity" par Gregg S.J. et Sing K.S.W, Academic Press (1982).

"Ices in the Solar System" édité par Klinger J. et al., NATO ASI Series C 156. D, Reidel Publ. Co (1985).

"Ice Physics" par Hobbs P.V., Clarendon Press. Oxford (1974).

"Introduction to powder surface area" par Lowell S., Wiley-interscience publication (1979).

Références bibliographiques

- Adamson A.W., Dormant L.M. (1966) "Adsorption of nitrogen on ice at 78°K" J.Am.chem. Soc.88, 2055
- Adamson A.W., Dormant L.M. Orem M. (1967) "Physical adsorption of vapor on ice, I. Nitrogen" J. Coll. int. Sci. 25, 206.
- Adamson A.W., Jones B.R. (1971) "Physical adsorption of vapor on ice. IV. Carbon Dioxide" J. Coll. int. Sci. 37, 831.
- A'Hearn M., Feldman P.D. (1985) "S₂ : a clue to the origin of cometary ice ?" in : Ices in the Solar System, p. 463, Klinger J. et al. eds, D. Riedel Publ. Co, 1985.
- L'Air liquide (1976) "Encyclopédie des gaz" Elsevier Publishing Co 1976.
- Alben R., Boutron P. (1975) "Continuous random network model for amorphous solid water" Science 187, 430.
- Avnir D., Farin D., Pfeifer P. (1983) "Chemistry in non integer dimensions between two and three. II. Fractal surfaces of adsorbents" J. Chem. Phys. 79, 3566.
- Bar-Nun A., Herman G., Laufer D., Rappaport M.L. (1985) "Trapping and release of gases by water ice and implications for icy bodies" Icarus 63, 317.
- Barrer R.M., Stuart W.I. (1957) "Non stoichiometric clathrate compounds of water" Proc. Roy. Soc. Ldn A 242, 172.
- Barrer R.M., Ruzicka D.J. (1962) "Non stoichiometric clathrate compounds of water.
Part 2 : Formation and properties of double hydrates
Part 3 : Inclusion energies and constants in the small cavities of structure II
Part 4 : Kinetics of formation of clathrate phases". Trans. faraday. Soc. 58, 2239 - 2253 - 2262.
- Barrer R.M., Edge A.V.J. (1967) "Gas hydrates containing argon, krypton and xenon : kinetics and energetics of formation and equilibria" Proc. roy.Soc. Ldn A 300, 1.
- Beaumont R.H., Chikara H., Morrison J.A. (1961) "Transitions between different form of ice" J. Chem. Phys. 34, 1456.
- Benoit J.P. (1986) "Analyse spectrale de signaux glaciologiques. Etude des glaces sédimentaires déposées à Dome C. Morphologie du lit d'un glacier". Thèse Etat Université de Grenoble, France.
- Bensimon D., Domany E., Aharony E. (1983) Phys. Rev. Lett. 51, 1394.
- Berggren M.S., Schuh D., Sceats M.G., Rice S.A (1978) "the OH stretching region infrared spectra of low density amorphous solid water and polycrystalline ice Ih" J. Chem.Phys. 69, 3477.
- Bertie J.E., Calvert L.D. Whalley E. (1963) "transformations of ice II, ice III, and ice V at atmospheric pressure" J. Chem. Phys. 38, 840.
- Bertie J.E., Whalley E. (1964) "Infrared spectra of ices Ih and Ic in the range 4000 to 350 cm⁻¹. J. Chem.Phys. 40, 1637.

- Bertie J.E., Calvert L.D., Whalley E.** (1964) "transformation of ice VI and ice VII at atmospheric pressure" *can. J. chem.* 42, 1373.
- Bertie J.E., Whalley E.** (1967) "optical spectra of orientationally disordered crystals.II. infrared spectrum of ice Ih and ice Ic from 360 to 50 cm^{-1} " *J. Chem.Phys.* 46, 1271.
- Bertie J.E., Jacobs E.** (1977) "Far-infrared absorption by ices Ih and Ic at 4,3 K and the powder diffraction pattern of ice Ic" *J. Chem. Phys.* 67, 2445.
- Bertie J.E., Jacobs S.M.** (1978 a) "Far-infrared absorption and rotational vibrations of the guest molecules in structure I clathrate hydrates between 4.3 and 100 K" *can.J.Chem.* 55, 1777.
- Bertie J.E., Jacobs S.M.** (1978 b) "Infrared spectra from 300 to 10 cm^{-1} of structure II clathrate hydrates at 4,3 K" *J. Chem. Phys.* 69, 4105.
- Bertie J.E., Jacobs S.M.** (1982) "Far-infrared spectrum and X-ray diffraction of polycrystalline structure I clathrate hydrate of xenon at 4.3 K" *J.Chem. Phys.* 77, 3230.
- Bertie J.E., Devlin J.P.** (1983) "Infrared Spectroscopic proof of the formation of the structure I hydrate of oxirane from annealed Low-temperature condensate" *J. chem. Phys.* 78, 6340.
- Bibring J.P., Rocard F.** (1984) "Organic Chemistry by irradiation in space" *Adv. Space. Res.* 4,103.
- Bjerrum N.** (1952) "Structure and properties of Ice" *Science* 115, 385.
- Blackman M., Lisgarten N.D.** (1957) "The cubic and other structural forms of ice at low temperature and pressure" *Proc. Roy. Soc. A* 239, 93.
- Bondot P.** (1967) "Etude du spectre de diffraction de rayons X par une glace vitreuse" *C.R. Acad. Sci. Paris B* 265, 316.
- Bondot P.** (1969) "Etude de l'ordre à courte distance dans la glace vitreuse" *C.R. Acad. Sci. Paris B* 268, 933.
- Boutron P., Alben R.** (1975) "Structural model for amorphous solid water" *J. Chem. Phys.* 62, 4848.
- Brackmann R.T., Fite W.L.** (1961) "Condensation of atomic and molecular hydrogen at low temperatures", *J.chem. Phys.* 34, 1572.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E.** (1940). *J. Am. chem. Soc.* 62, 1723.
- Buontempo U.** (1972) "Infrared spectra of amorphous ice" *Phys. Lett. A* 42, 17.
- Burton E.F., Oliver W.F.** (1935) "The crystal structure of Ice at low temperatures" *Proc. roy. Soc. A*, 153, 166.
- Busol F.I., Yuferov. V.B.** (1966) "New method of pumping hydrogen" *Sov. Phys.-Tech.* 11, 125.
- Byk S. Sh., Fomina V.I.** (1968) "Gas hydrates" *Russian Chem.rev.* 37, 469.
- Cady G.H.** (1983) "Composition of clathrate gas hydrates of H_2S , Xe, SO_2 , Cl_2 , CH_3Cl , CH_3Br , CHClF_2 , CCl_2F_2 and C_3H_8 " *J. Phys. chem.* 87, 4437.
- Cameron A. G.W.** (1981) Harward-Smithonian Center for Astrophysics, preprint N° 1357.
- Carruthers G.R.** (1970) "Rocket observation of interstellar molecular hydrogen" *Astrophys. J.* 161, L81.

- Chowdhury M.R., Dore J.C., Wenzel J.T.** (1982) "The Structural characteristics of amorphous D_2O Ice by neutron diffraction" *J. Non-Cryst. Sol.* 53, 247.
- Chowdhury M.R., Dore J.C. Montague D.G.** (1983) "Neutron diffraction studies and CRN model of amorphous ice" *J. Phys. Chem.* 87, 4037.
- Claussen W.F.** (1951) "Suggested structures of water in inert gas hydrates" *J. chem. Phys.* 19, 259 et 19, 1425.
- Cook J.G., Laubitz M.J.** (1981) "The thermal conductivity of two clathrate hydrates" *Proc. 17 th Int. Thermal conductivity conf. Gaithersburg, Maryland, 1981.*
- Cook J.G., Leaist D.G.** (1983) "An exploratory study of the thermal conductivity of Methane hydrate" *J. Geophys. Res. lett.* 10, 397.
- Coulson C.A., Eisenberg D.** (1966 a, b) "Interactions of H_2O molecules in Ice. I. the dipole moment of an H_2O molecule in ice et II. interaction energies of H_2O molecules in ice", *Proc. Roy. Soc. A* 291, 445 et 454.
- Davidson D.W.**, (1971) "The motion of guest molecules in clathrate hydrates". *Can. J. chem.* 49, 1224.
- Davidson D.W., Handa Y.P., Ratcliffe C.I., Tse. J.S.** (1984 a) "The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II" *Nature* 311, 142.
- Davidson D.W. Garg S.K., Gough S.R. Handa Y.P., Ratcliffe C.I., Tse J.S., Ripmeester J.A.** (1984 b) "Some structural and thermodynamic studies of clathrate hydrates" *J. incl. phenom.* 2, 231.
- Davidson D.W., Gough S.R. et al** (1987) "Some structural studies of clathrates hydrates" *J. de Physique colloques (à paraître).*
- Davy H.** (1811) *Phil. Trans. Roy. Soc. Ldn.* 101, 30.
- Davy J.G., Miller K.W.** (1970) "The diffusion of Helium through ice" *Solid State Comm.* 8, 1459.
- Deaton W.H., Frost E.M.** (1946) *U.S. Bur. Mines. Monogr.* 8.
- De Boer J.H., Van den Heuvel A., Linsen B.G.** (1964) *Catalysis*, 3, 268.
- Defrain A., Linh N.T.** (1966) "Detection par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle de la glace et du phénol amorphe" *C.R. Acad. Sci. Paris C* 263, 1336.
- Delsemme A.H., Swings P.** (1952) *Ann. Astrophys.* 15, 1.
- Delsemme A.H., Wenger A.** (1970 a) "Superdense water Ice" *Science* 167, 44 et 170, 652.
- Delsemme A.H., Wenger A.** (1970 b) "Physico-chemical phenomena in comets. I. Experimental study of snows in a cometary environment" *Planet. Space Sci.* 18, 709.
- Delsemme A.H., Miller D.C.** (1970 c, 1971) "Physico-chemical phenomena in comets. II. Gas adsorption in the snows of the nucleus et III. The continuum of comet Burnham (1960 II)" *Planet. Space. Sci.* 18, 717 et 19, 1229.
- Delsemme A.H.**, (1983) "Ice in comets" *J. phys. Chem.* 87, 4214.
- Dengel O., Eckener U., Plitz H., Riehl N.** (1964) "Ferro-electric behaviour of ice" *Phys. letters* 9, 291.
- De Nordwall H.J., Staveley L.A.K.** (1956) "The crystallization of vitreous water and heavy water", *Trans. Farad. Soc.* 52, 1061.

- Dharma-Wardana M.W.C.** (1983) "Thermal conductivity of the ice polymorphs and the ice clathrates" *J. Phys. Chem.* 87, 4185.
- Dormant L.M., Adamson A.W.** (1968) "Physical adsorption Behaviour of Molecular solids" *J. Coll. int. Sci.* 28, 459.
- Dowell L.G., Rinfret A.P.** (1960) "Low temperature forms of ice as studied by X-ray Diffraction" *Nature* 188, 1144.
- Dubin M.M., Timofeev D.P.** (1946-47) *C.R. Acad. Sci. URSS*, 54, 701-55, 137 et 55, 331.
- Dubin M.M.** (1959) *Quart. Rev. Chem. Soc.* 9, 101.
- Dubin M.M.** (1965) *Russ. J. Phys. chem.*, 697.
- Dubochet J., Adrian M., Vogel R.H.** (1983) *Cryo-letters* 4, 233.
- Erickson E.F., Knacke R.F., Tokunaga A.T., Haas M.R.** (1981) "The 45 micron H_2O ice band in the Kleinmann-Low nebula" *Astrophys. J.* 245, 148.
- Falabella B.J., Vanpee M.** (1974) "Experimental determination of gas hydrate equilibrium below the ice point" *Ind. Eng. chem. Fund.* 13, 228.
- Faraday M.** (1823) "On hydrate of chlorine" *Quart. J. Sci. Lit. Arts* 15, 71.
- Fernandez J.A., Jockers K** (1983) *Rep. Prog. Phys.* 46, 655.
- Fletcher N.H.** (1962-1963-1968) "Surface structure of water and ice" *Phil. Mag.* 7, 255, 8, 1425 et 18, 1287.
- Forcrand M. de** (1923) "Sur les hydrates de Krypton et d'Argon" *C.R. acad. Sci. Paris* 176, 355.
- Forcrand M. de** (1925) "L'hydrate de xenon" *C.R. acad. Sci. Paris* 181, 15.
- Garg S.K., Majid Y.A., Ripmeester J.A., Davidson D.W** (1977) "Reorientation and diffusion of water molecules in xenon hydrate and other structures. I. clathrate hydrates" *Molec. Physics* 33, 729.
- Ghormley J.A.** (1956) "Thermal behaviour of amorphous ice" *J. Chem. Phys.* 25, 599.
- Ghormley J.A.** (1967) "adsorption and occlusion of gases by the low-temperature forms of ice" *J. Chem. Phys.* 46, 1321.
- Ghormley J.A.** (1968) "Enthalpy changes and heat-capacity changes in the transformations from high-surface-area amorphous ice to stable hexagonal ice" *J. Chem. Phys.* 48, 503.
- Ghormley J.A., Hochanadel C.J.** (1971) "Amorphous ice: density and reflectivity" *Science* 171, 62
- Gilberg E., Hanus M.J., Foltz B.** (1982) "Investigation of the electronic structure of ice by high resolution X-ray spectroscopy" *J. Chem. Phys.* 76, 5093.
- Gillett F.C., Stein W.A., Low F.J.** (1968) "The spectrum of NML Cygnus from 2.8 to 5.6 microns" *Astrophys. J.* 153, L 185.
- Gillett F.C., Forrest W.J.** (1973) "Spectra of the Becklin-Neugebauer point source and the Kleinmann-Low nebula from 2.8 to 13.5 microns" *Astrophys. J.* 179, 483.
- Goto K., Hondoh T., Higashi A.** (1986) "Determination of diffusion coefficients of self-interstitials in ice with a new method of observing climb of dislocations by x-ray topography" *Jap. J. Appl. Phys.* 25, 351.
- Greenberg J.M., Van de Bult C.E.P.M., Allamandola L.J.** (1983) "Ices in space" *J. Phys. Chem.* 87, 4243.
- Greenberg J.M.** (1984) "A fine mist of very small comet dust particles" *Adv. Space. Res.* 4, 211.

- Greenberg J.M.** (1985) "Evolution of interstellar grains : observations, theory, laboratory experiments" in : Birth and Infancy of Stars, Lucas R., Omont A. et Stora R. eds Elsevier Science Publishers 1985.
- Greenberg J.M.** (1986) "Predicting that comet halley is dark" *Nature* 321, 385.
- Haas J.** (1971) "Diffusion de l'Helium dans la glace monocristalline" Thèse 3^{eme} cycle, Université de Grenoble I, France.
- Haas J., Bullemer B., Kahane A.** (1971) "Diffusion de l'Helium dans la glace monocristalline" *Solid State Comm.* 9, 2033.
- Hagen W., Tielens A.G.G.M., Greenberg J.M.** (1981) "The infrared spectra of amorphous solid water and ice Ic between 10 and 140 K" *Chem. Phys.* 56, 367.
- Hagen W., Tielens A.G.G.M., Greenberg J.M.** (1983 a) "A laboratory study of the infrared spectra of interstellar ices" *Astron. Astrophys. suppl. ser* 51, 389.
- Hagen W., Tielens A.G.G.M., Greenberg J.M.** (1983 b) "The three micron "ice" band in grain mantles" *Astron. Astrophys.* 117, 132.
- Hardin A.H., Harvey K.B.** (1973) "Temperature dependence of the ice I hydrogen bond spectral shifts. I the vitreous to cubic ice I phase transformation" *Spectrochim. Acta* 29A, 1139.
- d'Hendecourt L.B.** (1984) "Role of grains in interstellar molecule formation : Integration of laboratory and theoretical studies", Ph. D. Thesis, University of Leiden, The Netherlands.
- d'Hendecourt L.B., Allamandola L.J. Greenberg J.** (1985, 1986) "Time dependant chemistry in dense molecular clouds, I. Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy, et II. Ultraviolet photoprocessing and infrared spectroscopy of grain mantles" *Astron. Astrophys.* 152, 130 et 158, 119.
- Hereibers H. W.** (1936) Thèse, University of Amsterdam, Pays-Bas.
- Herman G.** (1984) "Experimental and theoretical studies of cometary nuclei and comae" Ph. D. Thesis Tel-Aviv University, Israël.
- Hobbs P.V.** (1974) "Ice Physics" Clarendon press. Oxford 1974.
- Holder G.D., Corbin G., Papadopoulos K.D.** (1980) "Thermodynamic and molecules properties of gas hydrates from mixtures containing Methane, Argon an Krypton" *Ind. Eng. chem. Fund.* 19, 282.
- Honjo G., Kitamura N. Shimaoka K., Mihama K.** (1956) "Low temperature specimen method for electron diffraction and electron microscopy" *J. Phys. Soc. Japan* 11, 527.
- Honjo G., Shimaoka K** (1957) "Determination of hydrogen position in cubic ice by electron diffraction" *Acta Crystallo.* 10, 710.
- Hollenbach D., Salpeter E.E.** (1970) "Surface adsorption of light gas atoms" *J. Chem. Phys.* 53, 79.
- Hollenbach D., Salpeter E.E.** (1971) "Surface recombination of hydrogen molecules" *Astrophys. J.* 163, 155.
- Hornig D.F., White H.F., Reding F.P.** (1958) "The infrared spectra of crystalline H₂O, D₂O and HD0" *Spectrochim. Acta.* 12, 338.
- Houpis H.L.F, IP W.H., Mendis D.A.** (1985) "The chemical differentiation of the cometary nucleus : the process and its consequences" *Astrophys. J.* 295, 654.

- Hunt A.L., Taylor C.E., Omohundro J.E. (1962) "Adsorption of Hydrogen on solidified-Gas films" *Adv. in Cryo. Eng.* 8, 100.
- Hunten D.M. (1978) in : the Saturn system, Hunten D.M. et Morrisson D. eds (NASA CP 2068) P. 127.
- Ikawa S.I., Maeda S. (1968) "infrared intensities of the stretching and librational bands of H_2O , D_2O and HDO in solids" *Spectrochim. Acta.* 24 A, 655.
- Jeffrey G.A., Mc Mullan R.K. (1967) "The clathrate hydrates" *Prog. Inorg. Chem.* 8, 43.
- Jellineck H.H.G. (1967 a) "Liquid-like (Transition) Layer on Ice" *J. Coll. int. Sci* 25, 192.
- Jellineck H.H.G., Ibrahim S.H. (1967 b) "Sintering of powdered Ice" *J. Coll. int. Sci* 25, 245.
- Jhaveri J., Robinson D.B. (1965) "Hydrates in the Methane - Nitrogen System" *Can. J. Chem. Eng.* 43, 75.
- Johari G.P. (1977) "On the heat capacity, entropy and glass transition of vitreous ice" *Phil. Mag.* 35, 1077.
- Johnson H.L. (1968) "The infrared spectrum of the NML Cygnus object" *Astrophys. J.* 154, L 125.
- Jones A.P., Williams D.A (1984) "the 3 μm ice band in taurus : implications for interstellar chemistry" *Mon. Not. R. astr. Soc.* 209, 955.
- Jullien R., Kolb M., Botet R. (1984) *J. de physique* 45, 395.
- Kahane A., Klinger J., Philippe M. (1969) "Dopage sélectif de la glace monocristalline avec de l'Hélium et du Néon" *Solid State comm.* 7, 1055.
- Karasz F.E., Champion W.M., Halsey G.D. (1956) "The growth of Ice layers on the surfaces of tantalum and silver iodide" *J. Phys. Chem.* 60, 376.
- Kitta K., Krätschmer W. (1983) "Status of laboratory experiments on ice mixtures and on the 12 μm H_2O ice feature" *Astron. Astrophys.* 122, 105.
- Klinger J. (1980) "Influence of a phase transition of Ice on the heat and mass balance of comets" *Science* 209, 271.
- Klinger J. (1981) "Some consequences of a phase transition of water ice on the heat balance of comet nuclei" *Icarus* 47, 320.
- Klinger J. (1983) "Extraterrestrial Ice, a review" *J. Phys. Chem.* 87, 4209.
- Klinger J., Ocampo J. (1983) "Apparent <<solubility>> of Helium in snow and Ice" *J. Phys. Chem.* 87, 4114.
- Klinger J. (1985) "Composition and structure of the comet nucleus and its evolution on a periodic orbit" in : *Ices in the Solar System*, J. Klinger et al ed., Reidel publishing co. 1985.
- Klinger J., Ocampo J., Schmitt B. (1986) "On clathrate hydrates in comets" in : *Asteroids, Comets, Meteors II*. Lagerkvist C.I., Rickman H. eds. 1986.
- König H. (1942) "Electroneninterferenzen an Eis" *Nachr. Akad. wiss. Göttingen* 1, 1
- König H. (1943) "Ein kubische Eismodification" *Z. Kristallogr.* 105, 279.
- Kumai M. (1968) "Hexagonal and cubic Ice at low temperatures" *J. Glacio.* 49, 95.

- Langmuir I. (1918) J. Am. chem. Soc., 40, 1368.
- Larson S.D., (1955) "Phase studies of the two component carbon dioxide - water system involving the carbon dioxide hydrate" Thèse, University of Illinois, U.S.A.
- Leaist D.G., Murray J.J., Post M.L., Davidson D.W. (1982) J. Phys. chem. 86, 4175.
- Lee T.J., Gowland L., Reddish V.C. (1971) "Condensation of hydrogen on Interstellar grains" Nature Phys. Sci. 231, 193.
- Lee T.J. (1972 a) "Formation of Interstellar molecular hydrogen" Nature Phys. Sci. 237, 99.
- Lee T.J. (1972 b) "The condensation of H_2 and D_2 : Astrophysics and Vacuum technology" J. Vacc. Sci. Tech. 9, 257.
- Léger A., Klein J., de Cheveigne S., Guinet C., Defourneau D., Belin M. (1979) "The 3.1 μ m absorption in molecular clouds is probably due to amorphous H_2O ice" Astron. Astrophys. 79, 256.
- Léger A., Gauthier S., Defourneau D., Rouan D. (1983) "Properties of amorphous H_2O ice and origin of the 3.1 μ m absorption" Astron. Astrophys. 117, 164.
- Leitch-Devlin M.A., Williams D.A. (1984) "The mobility of species adsorbed on the surfaces of interstellar grains : consequences for the formation of interstellar molecules". Mon. Not. R. Astr. Soc. 210, 577.
- Lewis J.S. (1971) "Satellites of the outer planets : their physical and chemical nature" Icarus 15, 174
- Loebenstein W.V. (1971) "Calculations and comparisons of non-ideal gas corrections for use in gas adsorption" J. Coll. int. Sci. 36, 397.
- Lunine J.I., Stevenson D.J. (1982) "Formation of the Galilian Satellites in a gaseous nebula" Icarus 52, 14
- Lunine J.I., Stevenson D.J. (1985) "Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer Solar System" Astrophys. J. suppl. ser. 58, 493.
- Mc Koy V., Sinanoglu O. (1963) "Theory of dissociation pressures of some gas hydrates" J. Chem. Phys. 38, 2946.
- Mc Millan J.A., Los S.C. (1965) "Vitreous ice : Irreversible transformations during warm-up" Nature 206, 806.
- Madden W.G., Bergren M.S., Mc Graw R., Rice S.A. (1978) "a conjectured interpretation of the OH stretching spectrum of low density amorphous solid water" J. Chem. Phys. 69, 3497.
- Marenco G., Schutte A., Scoles G., Tommasini F. (1972) "Interaction of atomic and molecular hydrogen beams with surfaces at very low temperatures" J. Vacc. Sci. Tech. 9, 824.
- Marshall D.R., Saito S., Kobayashi R. (1964) "Hydrates at high pressures : Part I. Methane-Water, Argon-Water, and Nitrogen-Water systems" A.I. Ch. E.J. 10, 202.
- Mayer E., Brüggeller P. (1983) "Devitrification of glassy water. Evidence for a discontinuity of state ?" J. Phys. Chem. 87, 4744.

- Mayer E., Pletzer R. (1984) "Polymorphism in vapor deposited amorphous solid water" J. Chem. Phys. 80, 2939.
- Mayer E., Pletzer R. (1985 a) "Polymorphism in vapor deposited amorphous solid water" in : Ices in the Solar System, (eds Klinger et al) p 81 Reidel Pub. co 1985.
- Mayer E. (1985 b) "Infrared spectrum of vitrified liquid water. A comparison with the vapor deposited amorphous form" J. Phys. Chem. 89, 3474.
- Mayer E., Pletzer R. (1985 c) "The bandwidth of the decoupled O-D oscillator in amorphous solid water and its dependence on deposition conditions and temperature" J. Chem. Phys. 83, 6536.
- Mayer E., Pletzer R. (1986) "Astrophysical implications of amorphous ice—a microporous solid" Nature 319, 298.
- Meakin P., Jullien R. (1985) J. de Physique 46, 150.
- Merrill K.M., Russell R.W., Soifer B.T. (1976) "Infrared observations of ices and silicates in molecular clouds" Astrophys. J. 207, 763.
- Mikhail R.H., Brunauer S., Bodor E.E. (1968) J. Coll. interface Sci 26, 45.
- Miller S.L. (1961) "The occurrence of gas hydrates in the solar system" Proc. Nat. Acad. Sci U.S. 47, 1798.
- Miller S.L. (1969) "Clathrate hydrates of air in antarctic ice" Science 165, 489.
- Miller S.L., Smythe W.D. (1970) "Carbon dioxide clathrate in the Martian Ice Cap" Science 170, 531.
- Miller S.L. (1973) "The clathrate hydrates - Their nature and occurrence" in : Physics and Chemistry of Ice, Whalley E., Jones S.J. Gold L.W. eds, Royal Soc. of Canada, Ottawa 1973.
- Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. (1984) "Melting ice I at 77K. A new method of making amorphous solids" Nature 310, 393.
- Nair N.K., Adamson A.W. (1970) "Physical adsorption of vapors on ice. III. Argon, Nitrogen and Carbon Monoxide". J. Phys. Chem. 74, 2229.
- Narten A.H., Venkatesh C.G., Rice S.A. (1976) "Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 K" J. Chem. Phys. 64, 1106.
- No K.T., Jhon M.S. (1983) "Molecular orbital calculation of several ices using the pseudolattice method" J. Phys. Chem. 87, 226.
- Ocampo J. (1980) "Adsorption du CO₂ et de l'Azote sur la glace" Thèse 3e cycle, Université de Grenoble, France.
- Ocampo J. Klinger J. (1982) "Adsorption of N₂ and CO₂ on Ice" J. Coll. int. Sci. 86, 377.
- Ocampo J., Klinger J. (1983 a) "Modification of the surface structure of ice during ageing" J. Phys. Chem. 87, 4167.
- Ocampo J. (1987) "Adsorption, clathration et mobilité des molécules d'eau aux interfaces de la glace. Applications en Glaciologie et Astrophysique" Thèse d'Etat, Université de Grenoble, France.
- Olander D.S., Rice S.A. (1972) "Preparation of amorphous solid water" Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 69, 98.

- Opal C.B., Carruthers G.R. (1977) "Carbon and oxygen production rates for comet Kohoutek (1973 XII)" *Astrophys. J.* 211, 294.
- Orem M.W., Adamson A.W. (1969) "Physical adsorption of vapor on ice. II. Alkanes" *J. coll. int. Sci.* 31, 278.
- Owen T. (1982) "The composition and origin of Titan atmosphere" *Planet. Space Sci.* 30, 833.
- Papoular R., Léna P., Marten A., Rouan D., Wijbergen J. (1978) "Possible identification of the 45 μ m ice signature in Orion" *Nature* 276, 593.
- Parrish W.R., Prausnitz J.M. (1972) "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures". *Ind. Eng. chem. Process. Des. Dev.* 11, 26.
- Patashnick H., Rupprecht G., Schuerman D.W. (1974) "Energy source for comet outburst" *Nature* 250, 313.
- Pauling L. (1935) "The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement" *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2680.
- Pauling L., Marsh R. E. (1952) "The structure of chlorine hydrate" *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* 38, 112.
- Pearson C.F., Halleck P.M., Mc Guire P.L., Hermes R., Mathews M. (1983) "Natural gas hydrate deposits : a review of in situ properties" *J. Phys. Chem.* 87, 4180.
- Pfeifer P., Avnir D. (1983) "Chemistry in non integer dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogenous surfaces" *J. Chem. Phys.* 79, 3558.
- Pierce C. (1953) *J. Phys. chem.*, 57, 149.
- Pitzer K.S., Polissar J. (1956) "The order-disorder problem for ice" *J. Phys. Chem.* 60, 1140.
- Platteeuw J.C., Van der Waals J.H. (1958) "Thermodynamic properties of gas hydrates" *Mol. Phys.* 1, 91.
- Polanyi M. (1914, 1916). *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 16, 1012 et 18, 55.
- Powell H.M. (1948) "The structure of molecular compounds. Part IV. clathrate compounds" *J. chem. Soc.* 61.
- Pryde J.A., Jones G.O. (1952) "Properties of vitreous water" *Nature* 170, 685.
- Rammal R. (1985) "Spin dynamics and glassy relaxation on fractal and percolation structures" *J. Physique* 46, 1837.
- Rice S.A. (1975) "Conjectures on the structure of amorphous solid and liquid Water" *Topics in current chem.* 60, 109.
- Rice S.A., Bergren M.S., Swingle L. (1978 a) "on the continuity of state between amorphous solid and liquid water" *Chem. Phys. lett.* 59, 14.
- Rice S.A., Madden W.G., Mc Graw R., Sceats M.G., Bergren M.S. (1978 b) "On the relationships between low-density amorphous solid water and Ice Ih" *J. Glacio.* 21, 509.
- Rice S.A., Bergren M.S., Belch A.C., Nielson G. (1983) "A theoretical analysis of the OH stretching spectra of Ice Ih, liquid water, and amorphous solid water" *J. Phys. Chem.* 87, 4295.

- Richardson H.H., Wooldridge P.J., Devlin J.P. (1987) "FT - IR spectre of vacuum deposited clathrate hydrates of Oxirane, H₂S, THF, Ethane and Cyclopropane" J. de Physique Colloque (à paraître).
- Ritzhaupt G., Smyrl N., Devlin J.P. (1976) "Vibrational spectra of glassy water aggregates and thin films" J. Chem. Phys. 64, 435.
- Roccard F. (1986) "Etude expérimentale par spectrométrie infrarouge d'effets d'irradiation dans les silicates et les glaces, appliquée à l'astrophysique" Thèse d'Etat, Université Paris-Sud, France.
- Ross R.G., Anderson P., Bäckström G. (1981) "Unusual PT dependence of thermal conductivity for a clathrate hydrate" Nature 290, 322.
- Ross R.G., Anderson P. (1982) "Clathrate and other solid phases in the tetrahydrofuran-water system : thermal conductivity and heat capacity under pressure" Can J. Chem. 60, 881.
- Rouquerol F. (1965) "Contribution à l'étude, par adsorption gazeuse, de la texture des solides divisés" 1ère Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, France.
- Saito S., Marshall D.R., Kobayashi R. (1965) A.I. ch. E.J. 11, 96.
- Schmitt B., Ocampo J., Klinger J. (1987) "Structure and evolution of different ice surfaces at low temperature ; Adsorption studies" J. de Physique Colloque (à paraître).
- Schutte A., Bassi D., Tommasini F., Turelli A., Scoles G., Hermans L.J.F. (1976) "Recombination of atomic hydrogen on low temperature surfaces" J. Chem. Phys. 64, 4135.
- Seiber B.A., Wood B.E., Smith A.M., Muller P.R. (1970) "Density of low-temperature ice" Science 170, 652.
- Shallcross F.V., Carpenter G.B. (1957) "X-Ray diffraction study of the cubic phase of ice" J. Chem. Phys. 26, 782.
- Shimaoka K. (1960) "Electron diffraction study of ice" J. Phys. Soc. Japan 15, 106.
- Shoji H., Langway C.C. (1982) "Air hydrate inclusions in fresh ice core" Nature 298, 548.
- Shoji H., Langway C.C. (1983) "Volume relaxation of air inclusions in a fresh ice core" J. Phys. Chem. 87, 4111.
- Shoji H., Langway C.C. (1987) "Microscopic observations on air hydrate-bubble transformation process" J. de Physique colloque (à paraître).
- Sill G.T., Wilkening L.L. (1978) "Ice clathrate as a possible source of the atmospheres of the terrestrial planets" Icarus 33, 13.
- Sivakumar T.C., Schuh D., Sceats M.G., Rice S.A. (1977) "The 2500-4000 cm⁻¹ raman and infrared spectra of low density amorphous solid water and of polycrystalline ice I". Chem. Phys. Lett. 48, 212.
- Sivakumar T.C., Rice S.A. (1978) "Raman spectroscopic studies of the OH stretching region of low density amorphous solid water and polycrystalline ice Ih" J. Chem. Phys. 69, 3468.
- Smoluchowski R. (1981) "Amorphous ice and the behaviour of cometary nuclei" Astrophys. J. 244, L31.
- Smoluchowski R. (1983) "Adsorption and mobility on amorphous surfaces. Application to Astrophysical problems" J. Phys. Chem. 87, 4229.

- Smoluchowski R.** (1985) "Amorphous and porous ices in cometary nuclei" in : Ices in the Solar System, p. 397, Klinger J. et al eds. D. Riedel Publ. Co, 1985.
- Smythe W.D.** (1975) "Spectra of hydrate frosts : Their application to the outer solar system" *Icarus* 24,421.
- Snell L.E., Otto F.D., Robinson D.B.** (1961) "Hydrate in systems containing Methane, Ethylene, Propylene and Water" *A.I. ch. E.J.* 7, 482.
- Soifer B.T., Willner S.P., Capps R.W., Rudy R.J.** (1981) "4-8 micron spectrophotometry of OH 0739-14" *Astrophys. J.* 250, 631.
- Sortland L.D., Robinson D.B.** (1964) *Can. J. chem. Eng.* 42, 38.
- Stoll R.D., Bryan G.M.** (1979) "Physical properties of sediments containing gas hydrates" *J. Geophys. Res.* B84, 1629.
- Sugisaki M., Suga H., Seki S.** (1968) "Calorimetric study of the glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice" *Bull. chem. Soc. Jpn* 41, 2591.
- Takenouchi S., Kennedy G.C.** (1965) "Dissociation pressures of the phase $\text{CO}_2 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ " *J. Geophys. Res.* (?).
- Taylor M.J., Whalley E.** (1964) "Raman spectra of ices Ih, Ic, II, III and V". *J. Chem. Phys.* 40, 1660.
- Tse J.S., Dahn J.R.** (1987) "Thermal expansion of the clathrate hydrate of Ethylene oxide and Tetrahydrofuran" *J. de Physique colloque (à paraître)*.
- Unruh C.H., Katz D.L.** (1949) "Gas hydrates of Carbon dioxide-Methane mixture" *J. Petrol. Tech.* 1, 83.
- Van Cleeff A., Diepen G.A.M.** (1960-1965) "Gas hydrates of Nitrogen and oxygen" *Rec. Trav. Chim.* 79, 582 et 84, 1085.
- Van der Waals J.H., Platteeuw J.C.** (1959) "Clathrate solutions" *Adv. Chem. Phys.* 2, 1.
- Vegard L., Hillesund S.** (1942) "Die Strukturen einiger Deuteriumverbindungen und ihr Vergleich mit denjenigen der entsprechenden Wasserstoffverbindungen" *Avh. Norsk. Vidensk.Acad. Oslo* 8,1.
- Venkatesh C.G., Rice S.A., Narten A.H.** (1974) "Amorphous solid water : An X-ray diffraction study" *Science* 186, 927.
- Venkatesh C.G., Rice S.A., Bates J.B.** (1975) "A Raman spectral study of amorphous solid water" *J. Chem. Phys.* 63, 1065.
- Villard P.** (1897) "Etude expérimentale des hydrates de gaz" *Ann. Chim. Phys.* 11, 289.
- Vertsner V.N., Zhdanov G.S.** (1966) "Electron microscope study of the low-temperature forms of ice" *Sov. Phys.- Crystallo.* 10, 597.
- Von Stackelberg, M. Muller H.R.** (1951) "On the structure of gas hydrate" *J. chem. Phys.* 10, 1319.
- Von Stackelberg M., M. Muller H.R.** (1952) "Die Struktur der Gas Hydrate" *Angew. chem.* 64, 423.
- Von Stackelberg M., M. Muller H.R.** (1954) "Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie" *Z. Elektrochem.* 58, 25.

- Watson W.D. (1976) "Interstellar molecule reactions" *Rev. Mod. Phys.* 48, 513.
- Weissman P.R. (1986) "Are cometary nuclei primordial rubble piles?" *Nature* 320, 242.
- Weller G.E., Schwerdtfeger P. (1971) "New data on the thermal conductivity of natural snow" *J. Glacio.* 10, 309.
- Wenzel J., Linderström-Lang C.U., Rice S.A. (1975) "Amorphous solid water : A neutron diffraction study" *Science* 187, 428.
- Whalley E. (1977) "A detailed assignment of the O-H stretching bands of ice I" *Can. J. Chem.* 55, 2429.
- Whalley E. (1980) "Speed of longitudinal sound in clathrate hydrates" *J. Geophys. Res.* 85, 2539.
- Whalley E. (1985) "The physics of ice : some fundamentals of planetary glaciology" in : *Ice in the Solar System* p. 9 (eds Klinger J. et al) Riedel Pub. co 1985.
- Whiffen B.L., Kieft H., Clouter M.J. (1982) "Determination of acoustic velocities in xenon and Methane hydrates by Brillouin spectroscopy" *Geophys. Res. Lett.* 9, 645.
- Whipple F. (1951) *Astrophys. J.* 113, 464.
- Whipple F.L., Huebner W.F. (1976) "Physical processes in comets" *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 14, 143.
- White M.A., MacLean M.T. (1985) "Rotational freedom of guest molecules in tetrahydrofuran clathrate hydrate as determined by heat capacity measurements" *J. Phys. chem.* 89, 1380.
- Willner S.P., Gillett F.C. et al (1982) "Infrared spectra of protostars : composition of the dust shells" *Astrophys. J.* 253, 174.
- Witten T., Sanders L. (1981) *Phys. Rev. Lett.* 47, 1400.
- Wyckoff S. (1982) in : *Comets*, p. 3, Wilkening ed., Univ. of Arizona, Tucson, 1982.
- Yamamoto T., Nakagawa N., Fukui Y. (1983) "The chemical composition and thermal history of the ice of a cometary nucleus" *Astron. Astrophys.* 122, 171.
- Yamamoto T. (1985) "Formation environment of cometary nuclei in the primordial solar nebula" *Astron. Astroph.* 142, 31.
- Yuferov V.B., Busol F.I. (1967) "Sorption of hydrogen and neon by layers of solids formed by vapor condensation". *Soviet Phys.-Tech. Phys.* 11, 1518.
- Yuferov V.B., Bulatova R.F., Kobzev P.M., Kusan V.S. (1968) "Study of the mechanism for hydrogen sorption by condensed layers of CO₂" *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 13, 238.
- Yuferov V.B., Kobzev P.M. (1970) "Investigation of cryosorption extraction of Helium, Hydrogen and Deuterium by layers of condensed gases" *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 14, 1261.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
I - L'ADSORPTION PHYSIQUE DES GAZ - THEORIE	13
1.1. Généralités	15
1.2. Nature des forces de l'adsorption physique	17
1.3. Thermodynamique de l'adsorption physique	17
1.4. L'adsorption sur les solides non poreux	18
4.1 Adsorption en monocouche	18
4.1.1. L'isotherme linéaire (loi d'Henry)	18
4.1.2. L'isotherme de Langmuir	19
4.2 Adsorption en multicouche	20
4.2.1. Théorie du potentiel	20
4.2.2. Théorie B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller)	21
4.2.3. Evaluation des surfaces spécifiques	24
1.5. L'adsorption sur les solides poreux	25
5.1 Introduction	25
5.2 Classification de la taille des pores	25
5.3 Processus d'adsorption sur les solides poreux ($\sigma > 20\text{\AA}$)	25
5.4 Mesure de la surface et de la porosité des solides poreux	26
1.6. L'adsorption par les solides microporeux	27
6.1 Mécanisme d'adsorption dans les micropores	27
6.2 Détermination du volume microporeux	28
6.2.1. Méthode de Dubinin	28
6.2.2. Comparaison avec un solide non poreux	28
II - SYSTEMES ET METHODES EXPERIMENTALES	29
INTRODUCTION	31
II.1. Préparation des échantillons	32
1.1 Introduction	32
1.2 Fabrication des monocristaux	32
1.3 Echantillons broyés	33
1.4 Echantillons microtomés	34
1.5 Echantillons condensés	34

II.2. Conception et mise au point des systèmes d'adsorption	38
2.1 La mesure des isothermes d'adsorption	38
2.2 Situation du problème	38
2.3 Les systèmes d'adsorption	40
2.3.1. Système à un capteur	40
2.3.2. Système à deux capteurs	45
2.4 Méthode de mesure des isothermes	52
2.4.1. Introduction	52
2.4.2. Etalonnage des volumes du système - mesure des rapports de détente	53
2.4.3. Mesures de α - isothermes à blanc	54
2.4.4. Etalonnage du volume mort	59
2.4.5. Méthode par détente indépendantes	60
2.4.6. Méthode par détente successives	62
2.4.7. Choix de la méthode	65
2.4.8. Valeur relative des isothermes	66
2.4.9. Programmes de saisie de données et de calcul des isothermes d'adsorption	68
2.5 Méthode de mesure et d'enregistrement des cinétiques	69
2.5.1. Introduction	69
2.5.2. Calcul du bilan de gaz absorbé	69
2.5.3. Enregistrement des cinétiques	69
2.5.4. Calcul de la pression initiale	70
2.5.5. Calcul des quantités absorbées	70
2.5.6. Calcul des vitesses d'absorption	71
II.3. Les recuits	72
3.1 L'équilibre thermique de l'échantillon	72
3.2 Méthode de recuit	73
3.3 Les bains thermostatés	74
 III - PHYSIQUE DE LA GLACE - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	 77
 III.1. Introduction	 79
III.2. Les formes basse pression de la glace	80
2.1 La glace hexagonale	80
2.1.1. Structure	80
2.1.2. La diffusion des gaz dans la glace	80

2.2 La glace cubique	84
2.2.1. Généralités	84
2.2.2. Formation par condensation	84
2.2.3. Structure	85
2.2.4. Transition glace cubique - glace hexagonale	85
2.3 La glace amorphe	87
2.3.1. Généralités	87
2.3.2. Obtention par condensation	87
2.3.3. Structure	88
2.3.4. Stabilité de la glace amorphe	90
2.3.5. Transition glace amorphe - glace cubique	91
2.3.6. Transition vitreuse	92
2.3.7. Spectre infrarouge	93
III.3. La surface de la glace	95
3.1 Structure et dynamique de la surface de la glace	96
3.2 Adsorption des gaz sur la glace	96
3.2.1. Généralités	96
3.2.2. Adsorption de H ₂ et He	96
3.2.3. Adsorption de N ₂ à 77 K	97
3.2.4. Adsorption de CO, Ar et Kr	98
3.2.5. Adsorption du CO ₂	99
3.3 Désorption thermique des condensats basse température	99

IV -LA SURFACE DE LA GLACE A BASSE TEMPERATURE : STRUCTURE et EVOLUTION

Introduction	103
IV.1. Détermination des caractéristiques des poudres de glace à partir des isothermes d'adsorption	104
1.1 Généralités	104
1.2 Application de l'équation B.E.T.	104
IV.2. Glace hexagonale Ih	106
2.1 Adsorption de N ₂ et Ar sur différentes poudres fraîches	106
2.1.1 Rapport de détente à l'Hélium	106
2.1.2 Poudres broyées	108
2.1.2.1 Aspect des poudres	108
2.1.2.2 Adsorption à 77 K	108
2.1.2.3 Adsorption à 87 K	114
2.1.2.4 Chaleur isostérique et entropie d'adsorption	116

2.1.3 Autres préparations de poudres de glace	118
2.1.3.1 Introduction	118
2.1.3.2 Poudre microtomée	118
2.1.3.3 Glace lh condensée à $T > 190$ K	120
2.1.3.4 Glace obtenue par changement de phase	121
2.2 Evolution des poudres broyées	121
2.2.1 Introduction	121
2.2.2 Evolution des interactions gaz - poudre broyée	122
2.2.2.1 Rapport d'étalonnage	122
2.2.2.2 Adsorption à 77 K	123
2.2.2.3 Adsorption à 87 K	128
2.2.2.4 Evolution de la poudre	131
2.2.3 Dynamique de l'évolution des poudres	131
2.2.3.1 Méthode de mesure	131
2.2.3.2 Cinétiques d'évolution	132
2.2.3.3 Mécanismes d'évolution de la surface	141
IV.3. Glace condensée à 77 K	145
3.1 Conditions de condensation	145
3.2 Adsorption de N_2 et Ar à 77 K	147
3.2.1 Analyse des isothermes	147
3.2.2 Analyse des caractéristiques B.E.T.	157
3.2.3 Calcul des volumes poreux	159
3.2.3.1 Distribution des pores de transition	160
3.2.3.2 Calcul du volume microporeux	162
3.3 Evolution des condensats amorphes	166
3.3.1 Evolution à basse température (77 K - 87 K)	166
3.3.2 Evolution à haute température (195 K)	170
IV.4. Conclusion	172
4.1 Glace hexagonale	172
4.2 Condensats amorphes	174
V - LES CLATHRATES HYDRATES - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	183
IV.1. Introduction	185
IV.2. Structure et composition	185
IV.3. Théories et propriétés thermodynamiques	188
IV.4. Formation des clathrates	195
IV.5. Propriétés physiques	197
IV.6. Les clathrates hydrates naturels	198

<u>VI-FORMATION ET DECOMPOSITION DES CLATHRATES HYDRATES DE CO₂</u>	201
<u>A BASSE TEMPERATURE</u>	
Introduction	203
VI.1. Formation des clathrates hydrates par interaction gaz-glace	204
1.1 Généralités	204
1.2 Mise en évidence des différents phénomènes	204
1.3 Caractéristiques des échantillons de glace	207
1.4 La période d'incubation	208
1.5 La phase de nucléation	211
1.6 Les phases de croissance	211
1.7 Pressions de dissociation du clathrate de CO ₂	221
VI.2. Décomposition des clathrates hydrates	222
2.1 Stabilité	222
2.2 Décomposition	222
VI.3. Mécanismes de formation des clathrates hydrates	227
 <u>VII-LA GLACE ET LES CLATHRATES HYDRATES EN ASTROPHYSIQUE</u>	231
Introduction	233
VII.1. Physico-chimie des grains interstellaires	235
1.1 H ₂ O dans le milieu interstellaire	235
1.2 Synthèse de l'hydrogène moléculaire	237
1.3 Condensation et évolution des grains interstellaires	240
VII.2. L'évolution des comètes	242
2.1 Les modèles d'évolution des comètes	242
2.2 Les processus physiques d'évolution du noyau	244
VII.3. Conclusion	249
 <u>Références bibliographiques</u>	251
 Notations	271

NOTATIONS

A	: constante du bilan d'adsorption.
C	: constante B.E.T.
G	: gain du capteur (mb/mV).
i	: intersection de la droite B.E.T. à X=0.
k	: conductibilité thermique - constante de Boltzman.
K	: constante.
n	: nombre de moles.
N^0	: nombre d'Avogadro.
p	: pente de la droite B.E.T.
P	: pression.
P _c	: pression de dissociation du clathrate.
P _s	: pression de saturation du gaz.
q _{st}	: chaleur isostérique d'adsorption.
ΔQ	: chaleur nette d'adsorption.
Q _L	: chaleur de liquéfaction du gaz.
r _p	: rayon des pores.
Re	: rapport de détente du système avec échantillon.
Ro	: rapport de détente à vide du système.
S	: surface.
Sw	: surface spécifique (m ² /g).
ΔS	: entropie différentielle d'adsorption.
t	: temps.
V _a	: volume de gaz T.P.N. adsorbé par gramme de glace.
V _d	: volume d'introduction du système.
V _{mo}	: volume du porte-échantillon vide.
V _{me}	: volume mort du porte-échantillon.
V _M	: volume molaire.
V _O	: volume T.P.N. de la monocouche.
V _p	: volume poreux.
We	: masse de l'échantillon.
X	: pression relative P/P _s .
Y	: transformée B.E.T.

α : facteur de correction des gaz réels.
 β : coefficient d'affinité d'un gaz - exposant.
 ε : potentiel d'adsorption.
 ρ : masse volumique.
 θ : taux de recouvrement de la surface (V_a/V_0).
 Φ : vitesse de condensation.
 σ : aire moléculaire à l'état adsorbé.

Signification générale des indices :

a : adsorbé.
c : clathrate.
e : échantillon.
G : phase gazeuse.
i : initial.
inc: incubation.
 $\left. \begin{matrix} i \\ k \\ n \end{matrix} \right\}$: indices numériques.
L : phase liquide.
N : dans les conditions T.P.N.
p : pores.
R : recuit.
s : phase solide.
T : total.
th: valeur théorique.

Les notations particulières sont précisées dans le texte.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3ème CYCLE, DOCTORAT-INGENIEUR, DOCTORAT USMG

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les dispositions de l'arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de M. BONNETAIN, Professeur

M. BIBRING, Maître de Conférence

M. SCHMITT Bernard est autorisé
à présenter une thèse en vue de l'obtention du Doctorat, nouveau régime

Grenoble, le 06 NOV. 1985

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale



M. TANCHE

RESUME

Dans ce travail on étudie la structure et la dynamique de la surface de la glace à basse température, ainsi que ses différentes interactions avec les gaz. En premier lieu, on caractérise la surface de différents types de glaces à partir de la comparaison des propriétés d'adsorption de l'azote et de l'argon.

Pour la glace hexagonale, l'étude a été centrée sur les poudres obtenues par broyage de monocristaux à 77K. On met en évidence le caractère polaire de ce type de surface, puis on analyse la réduction de capacité d'adsorption observée après recuit à plus haute température ($>190\text{K}$). Un mécanisme de diffusion des molécules d'eau est proposé pour interpréter ces cinétiques d'évolution de la surface.

On montre ensuite que la glace amorphe condensée sous vide à 77K possède une structure poreuse, la quantité et la distribution de la taille des pores dépendant des conditions de condensation. Il apparaît en outre qu'une très grande instabilité caractérise ces condensats. Une interprétation des propriétés de ces condensats de glace est proposée à l'aide des modèles d'agréations.

Une étude de la formation et de la décomposition des clathrates hydrates de CO_2 par interaction gaz-glace est ensuite menée à basse température (autour de 200K). On met en évidence un mécanisme de croissance de la structure clathrate contrôlé par une diffusion des molécules d'eau. Pour la décomposition, les résultats suggèrent un mécanisme de diffusion du gaz à travers le réseau clathrate suivi de la réorganisation de cette structure.

Ces différents résultats sont appliqués à deux problèmes de l'astrophysique : Dans le cas des grains interstellaires, on montre que les taux de synthèse de l'hydrogène moléculaire doivent être très élevés à la surface d'un grain de glace amorphe et poreux. Pour les comètes, on analyse les différents mécanismes de dégazage pouvant avoir lieu au cours de l'évolution thermique du noyau. En particulier, on met en évidence l'impossibilité de déduire l'existence de clathrates hydrates à partir de l'observation des productions de gaz et on pose les bases d'un nouveau type de modèle d'évolution des noyaux cométaires.

MOTS CLEFS : Glace (H_2O) - Clathrates hydrates (CO_2)
Surface - Adsorption (N_2 , Ar) - Diffusion
Grains Interstellaires - Comètes